



CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO PURO E MODIFICADO COM SUAS
FRAÇÕES FUNDAMENTAIS: UM ESTUDO POR MICROSCOPIA DE FORÇA
ATÔMICA

Bianca Pizzorno Backx

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica de Materiais.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro

Julho de 2014

CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO PURO E MODIFICADO COM SUAS
FRAÇÕES FUNDAMENTAIS: UM ESTUDO POR MICROSCOPIA DE FORÇA
ATÔMICA

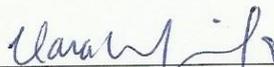
Bianca Pizzorno Backx

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:



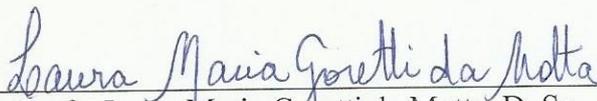
Prof. Renata Antoun Simão, D. Sc.



Clara Muniz da Silva de Almeida, D. Sc.



Profa. Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D. Sc.



Profa. Laura Maria Goretti da Motta, D. Sc.



Profa. Marysilyia Ferreira da Costa, Ph. D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JULHO DE 2014

Backx, Bianca Pizzorno

Cimento Asfáltico de Petróleo Puro e Modificado com suas Frações Fundamentais: Um Estudo por Microscopia de Força Atômica / Bianca Pizzorno Backx. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

X, 117 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Renata Antoun Simão

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 112-117.

1. Filmes de CAP. 2. Frações Fundamentais 3. Microscopia de Força Atômica I. Simão, Renata Antoun. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

“Tire agora os sapatos
Jogue tudo pro alto
Sinta o chão
Aprender a andar descalço
Num mundo de ASFALTO
E sem coração
Até que o mundo gire ao seu redor...”
Capital Inicial

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente:

Deus, Nosso Senhor, por me fortalecer diariamente, a Nossa Senhora por me amparar e Santo Antônio por ser meu santo protetor.

À Professora, orientadora e amiga Renata Antoun Simão que desde de 2002 é minha orientadora e que sempre me ouviu dizer que faria doutorado com ela! Agora estou aqui concretizando este grande sonho! Muito Obrigada por me permitir chegar até aqui! Sempre serei grata!

Ao meu amor, meu marido, companheiro, amigo, Leo, que muitas vezes me viu esmorecer mas que sempre estava ao meu lado me lembrando onde eu queria chegar! Cheguei, meu amor!

Meus Filhos Gabriel e Guilherme: Razões da minha vida, de sempre buscar o melhor, da minha alegria, razões de tudo! Vocês são Maravilhosos! Muito obrigada por compreenderem minha ausência e me retribuírem cada minuto longe com os melhores abraços do mundo! Amo muito vocês para sempre!

Minha querida mãe, que está sempre presente em toda a minha caminhada e que sempre me ajudou com conversas, força, ficando com seus netinhos, possibilitando que eu conquistasse o meu sonho! Vou te agradecer para sempre!

As minhas irmãs Carla, Rafaela e Mirella por sempre comemorarem comigo cada passo, e estarem em toda a minha história sendo parceiras, amigas, irmãs! Tenho muito orgulho de ser a irmã mais velha de vocês!

À minha afilhada Yasmim que sempre me faz rir das coisas da vida.

Meu pai *in memoriam* e minha avó *in memoriam*, que partiram durante o doutorado e não puderam vivenciar esta tão sonhada vitória.

Aos professores da UFRJ, em especial o Prof Sergio de Paula Machado por sempre me encorajar a buscar meus objetivos, e a cada conversa permitir gerar um combustível para mais uma jornada. A todos os professores da minha vida, em especial os professores da minha amada Escola Técnica Ana Paula Fontan e Ivonilton que contribuíram positivamente em todos os campos da minha vida.

À Dra Leni Figueiredo Mathias Leite por permitir uma rica discussão sobre o asfalto e estar sempre disposta a ajudar.

Aos meus colegas e amigos feitos no departamento, em especial: Erico, Tânia, Marcia, Elaine, Victor, que com muito carinho, atenção, respeito, ajudaram e muito que os dias fossem mais agradáveis.

Aos funcionários Heleno e Jackson que sempre estavam dispostos a ajudar.

Ao aluno de iniciação científica Marco Antônio, que me possibilitou exercitar o desafio da orientação científica.

Ao funcionário Francisco de Assis, que além de ser muito eficiente na sua função na secretaria ainda se tornou um amigo nos momentos difíceis, sempre com palavras amigas.

As Professoras Erika Nunes, Laura Motta e Marysilvia Ferreira, meu muito obrigado por marcarem tão positivamente a minha vida acadêmica, profissional e pessoal! Muito Obrigada por participarem desse momento tão especial!

Dra Clara Almeida por ter aceitado fazer parte da minha banca.

À Viviane de Souza Lima, por gentilmente ceder os asfaltenos obtidos através do seu trabalho no DOPOLAB/ UFRJ.

As minhas amigas de sempre Andreinha, Claudinha e Lu, obrigada por serem para sempre minhas amigas!

À amiga querida Thais Delazare, por me encorajar a buscar o meu grande sonho: ser professora da UFRJ! Sou muito grata, minha amiga!

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Enfim, um imenso obrigado a todos que torceram por mim!

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO PURO E MODIFICADO COM SUAS FRAÇÕES FUNDAMENTAIS: UM ESTUDO POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Bianca Pizzorno Backx

Julho/2014

Orientadora: Renata Antoun Simão

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho tem como principal objetivo a análise da morfologia dos filmes de Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP 30/45) preparados pela técnica de “spincoating” associando a composição de estruturas conhecidas na literatura como “bees” e as duas frações fundamentais do CAP, os maltenos e asfaltenos e posterior modificação com suas frações fundamentais com objetivo de avaliar o impacto na dispersão coloidal. Para caracterização morfológica foram utilizadas as técnicas de Microscopia de Força Atômica (AFM), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Misturas foram sintetizadas com o CAP 30/45 e suas frações fundamentais com o objetivo de avaliar o impacto do sistema micelar com as modificações. As amostras modificadas foram estudadas por curva de força possibilitando avaliar as diferentes regiões observadas nos filmes. Dessa forma foi possível concluir que as proporções das frações fundamentais que constituem o CAP promovem um equilíbrio das forças de interações intermoleculares que sustentam o sistema micelar.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

PURE ASPHALTIC BINDER AND MODIFIED WITH FUNDAMENTAL FRACTIONS: A STUDY BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

Bianca Pizzorno Backx

July/2014

Advisor: Renata Antoun Simão

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The objective of this work was to characterize the asphaltic cement penetration grade 30/45 (CAP 30/45) prepared by the technique of "spincoating" associating the composition of structures known in literature as "bees" and the two basic fractions of CAP, the maltenes and the asphaltenes. CAP modification with these fundamental fractions was done to evaluate the impact on colloidal dispersion. For morphological characterization the techniques of Atomic Force Microscopy (AFM) and differential scanning calorimetry (DSC) were used. Mixtures were synthesized with the CAP 30/45 and their fundamental fractions to evaluate the impact of micellar system with modifications. The modified samples were studied by the force curve allowing to study the different regions observed in these films. It was possible to conclude that the proportions of the fractions that constitute the fundamental CAP promotes a balance of intermolecular interactions that sustain the micellar system forces.

Sumário	Pág(s)
Capítulo 1: Introdução.....	1
Capítulo 2: Revisão Bibliográfica.....	4
2.1. Asfalto – Definição.....	4
2.2. Asfalto – Composição.....	6
2.3. Tipos de Asfaltos.....	7
2.3.1 Cimento Asfáltico Natural (CAN).....	7
2.4. Constituição Físico – Química.....	11
2.5. Envelhecimento do CAP.....	16
2.6. Classificação.....	18
2.7. Adesividade.....	19
2.8. Estudos de Asfaltos por Diferentes Técnicas.....	21
Capítulo 3: Procedimento Experimental.....	29
3.1. Preparação dos filmes.....	29
3.1.1 Spin Coating.....	30
3.2. Separação frações fundamentais.....	31
3.3. Preparo de filmes modificados.....	35
3.4. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	40

3.5	Medidas de Resistência à deformação e adesividade com AFM.....	43
3.6	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	45
3.7	Caracterização das Parafinas.....	45
Capítulo 4:	Resultados e Discussão.....	47
4.1	Separação dos Maltenos e Asfaltenos.....	47
4.2	Análises Morfológicas dos Filmes.....	51
4.3	Modificação do CAP com Frações.....	61
4.4	Análise Por DSC.....	68
4.5	Influência dos Solventes e Aquecimento.....	71
4.6	Análise das morfologias em dois tipos de asfaltenos	78
4.7	Curva de Força.....	81
Capítulo 5:	Conclusões.....	109
	Sugestões para Futuros Estudos.....	111
	Referências Bibliográficas.....	112

Capítulo 1

Introdução

Atualmente a nanotecnologia está sendo muito utilizada para a busca do entendimento de fenômenos relacionados ao petróleo. A recente tecnologia revoluciona o setor energético, pois oferece um enorme potencial para as indústrias petrolífera e de gás e é uma esperança para estender a linha de vida de nossos recursos de energia atual. Numerosas soluções para mapeamento de novos reservatórios, para recuperar mais petróleo de poços atuais, para fazer uso de combustível mais limpo e mais adequado para o ambiente vem sendo alguma das vantagens da nanoescala no contexto petrolífero.

Especificamente na engenharia dos pavimentos surgem pesquisas que utilizam instrumentos capazes de avaliar nanoestruturas já presentes em sua composição natural como a microscopia de força atômica (AFM). Por outro lado, tem se expandido aplicações de nanomateriais, devido à capacidade que estas nanoestruturas possuem em funcionalizar diferentes superfícies sólidas, acrescentando-lhes propriedades que melhoram significativamente seu desempenho como material para pavimentação. Esses instrumentos têm também importância na otimização do entendimento dos fenômenos que ocorrem em macroescala e que são melhores explicados quando lançamos mão da nanotecnologia. A microscopia de força atômica, AFM, descoberta em 1986, foi inventado por Binnig, Quate e Gerber, após observação que a ponta do Microscópio de tunelamento eletrônico de varredura (scanning tunneling microscope – STM) exerce forças sobre a superfície da amostra na mesma ordem das forças interatômicas, ou seja, o AFM usa interação entre as forças sonda-amostra para traçar o mapa da superfície.

Sendo assim essa técnica tem sido escolhida para caracterização não destrutiva de superfícies com resolução sub molecular. É também uma ferramenta chave para solução de problemas de interação partícula- sólido, partícula-líquido, interfaces sólido- sólido, caracterização de novos materiais e desenvolvimento de novas tecnologias para processamento e modificação de materiais.

O Cimento Asfáltico de Petróleo é obtido pelo processo de destilação de petróleo nas refinarias, e recebe esta denominação quando apresenta consistência adequada à pavimentação é denominado de ligante asfáltico ou cimento asfáltico de petróleo (CAP). É um produto semi sólido à baixas temperaturas, viscoelástico à temperatura ambiente e líquido sob altas temperaturas. É constituído de 90-95% hidrocarbonetos e 5 – 10%

heteroátomos (O, S, N, V, Ni, Fe, Mg, Ca). Na pavimentação o CAP é misturado com pedras britadas para compor a mistura asfáltica, sendo assim o principal revestimento de ruas e estradas, segundo Leite (2004).

Os componentes do asfalto podem ser separados de acordo com sua solubilidade em asfaltenos e maltenos. Os asfaltenos são definidos como uma fração de coloração preta, que são insolúveis em *n*-heptano ou éter. Já os maltenos são constituídos de compostos saturados, compostos aromáticos e resinas, que são solúveis no *n*-heptano ou éter. A relação entre a proporção de asfaltenos, maltenos e outros constituintes tem um efeito significativo nas propriedades viscoelásticas dos asfaltos e, conseqüentemente, no desempenho das misturas que pavimentam as estradas.

Com a análise morfológica superficial obtida por AFM estudos presentes na literatura permitiram visualizar estruturas denominadas na literatura como abelhas (“bees”), cuja composição precisa ainda é objeto de estudo. Em diferentes amostras, como no CAP 30/45, foi possível visualizar ao redor dos bees, domínios que são mais claros que a matriz e estão relacionadas às resinas. A cada uma dessas estruturas identificadas no AFM tem-se tentado associar a frações fundamentais que constituem o CAP. O histórico de aquecimento diz muito sobre a amostra e sua morfologia superficial, e por esse motivo estudos preliminares levaram a resultados, nos quais após processo de aquecimento a amostra apresenta uma nova morfologia, na qual ocorre segregação da parafina na morfologia superficial, cuja estrutura observada por AFM é lamelar (Pizzorno, 2010).

Pelo modelo teórico micelar de Yen (1991), se prevê que uma amostra de CAP é um sistema micelar constituído de uma fase contínua constituída de maltenos e uma fase dispersa, constituída de micelas individuais ou aglomerados micelares que surfatados pelas resinas se mantem por forças de interações intermoleculares em um sistema micelar estável.

Em função de todas as questões expostas, o objetivo para presente tese de doutorado foi: avaliar a influência da composição de um cimento asfáltico de petróleo, caracterizado como 30/45 na estabilidade de seu sistema coloidal por microscopia de força atômica.

Para alcançar o objetivo proposto o presente trabalho de doutorado baseou-se nas seguintes técnicas e procedimentos:

- Avaliação da dispersão coloidal dos CAP 30/45 REDUC por AFM

- Separação das frações asfaltenicas e maltênicas do CAP
- Verificação da perturbação da estrutura micelar por AFM com a adição de fração asfáltica
- Verificação da perturbação da estrutura micelar por AFM com a adição de diferentes tipos de parafina
- Verificação da perturbação da estrutura micelar por AFM com a adição de fração maltênica
- Estudo das misturas de CAP por DSC e Curva de Força

Neste contexto, este trabalho visa a avaliação da morfologia das amostras de asfalto por técnicas de análise de superfície.

No capítulo 2 apresenta-se as pesquisas bibliográficas que auxiliaram na elaboração da presente tese. Descreve-se os conceitos fundamentais tais como: a obtenção e os tipos de asfaltos, as especificações e métodos de ensaio do CAP, a adesividade, os surfactantes e os agregados.

O Capítulo 3 descreve-se os procedimentos experimentais empregados para este trabalho, que consistem no preparo do filme de CAP utilizando a técnica de Spincoating, Microscopia de Força Atômica (AFM) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos dos experimentos realizados.

No Capítulo 5 estão descritas as conclusões obtidas nesta pesquisa e as sugestões para estudos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. Asfalto - Definição

A palavra asfalto tem origem do grego Asphaltu ou Sphallo que se refere ao termo esparramar ou aglutinar (firme, estável, seguro). O asfalto é um derivado do petróleo que tem origem orgânica formado por ação de bactérias anaeróbicas sobre os organismos do plâncton marinho sob ação combinada de pressão e temperatura. É considerado um dos mais antigos materiais de construção utilizados pelo homem.

Registros históricos indicam a utilização do asfalto como impermeabilizantes (Mesopotâmia, Grécia, Roma), em citações bíblicas (“Arca de Nóe”), em mumificação (Egito), entre outros.

As primeiras pavimentações asfálticas no Brasil foram realizadas nas ruas do Rio de Janeiro em 1908 e empregaram asfalto natural, importado de Trinidad, em barris segundo Prego (1999).

Durante as cinco primeiras décadas do século XX, o transporte popular e industrial no Brasil estava baseado principalmente em bondes, carroças e ferrovias, sendo as ruas e vias principais de escoamento dos produtos constituídas por paralelepípedos ou barro batido. Em 1953, com a criação da PETROBRAS, a produção de combustíveis e subprodutos da destilação do petróleo cresceu aceleradamente.

A partir dessa época, as ruas e estradas começaram a ser maciçamente asfaltadas, aumentando-se o número de rodovias que interligavam diferentes regiões do Brasil, concretizando o sistema rodoviário como o principal meio de transporte do país.

Paralelamente a estes fatos ocorria um acelerado crescimento populacional e com ele uma necessidade cada vez maior de consumo e comodidades. Para atender essa demanda, cada vez mais caminhões transportavam produtos nas rodovias. Os transportes em massa aumentavam aceleradamente e, com o aumento do poder aquisitivo da população, houve um aumento de carros de passeio, segundo Mansur,

(1990). Essa “grande explosão” de veículos ocasionou grandes danos aos asfaltos, como trincas, buracos e desprendimentos dos solos.

Hoje em dia, a adição de agentes modificadores no asfaltos, visam alterar as suas propriedades, para que, possam suportar as condições adversas de clima, e também, a carga de peso por eixo crescente, e aumento de volume de veículos. Estes agentes modificadores visam melhorar as propriedades reológicas do asfalto, no entanto, alguns são inviáveis do ponto de vista do custo de aplicação. Sendo assim, há uma busca crescente nas pesquisas relacionadas ao asfalto no sentido de encontrar outros modificadores que possam atender o custo - benefício em sua aplicação.

Uma nova classe de materiais híbridos, os nanocompósitos poliméricos são compostos por uma matriz polimérica. Nesse compostos partículas inorgânicas, com dimensões nanométricas estão dispersas. Sistemas híbridos são os mais promissores nanocompósitos, pois se baseiam em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos constituídos de silicatos em camadas, Koh e Dixon (2001).

O asfalto é definido como um líquido viscoso ou semi-sólido, constituído essencialmente de hidrocarbonetos solúveis em tricloroetileno. É substancialmente não volátil e a sua consistência varia em função da temperatura a que é submetido. Possui propriedades adesivas e impermeáveis. É obtido por processos de refino de petróleo e no estado natural em jazidas a céu aberto e filões no subsolo, segundo Duyck (2002).

2.2. Asfalto – Composição

A composição química dos asfaltos é complexa e varia consideravelmente em função da natureza dos petróleos e do esquema de refino para sua produção. Segundo Shell (2003) são constituídos por uma suspensão de micelas de asfaltenos peptizadas pelas resinas, em um meio composto de óleos saturados e de óleos aromáticos. Essa concepção é importante na medida em que ela permite estabelecer as relações entre sua composição química após o fracionamento em grupos genéricos (asfaltenos, resinas, óleos aromáticos e óleos saturados) e suas propriedades mecânicas e reológicas.

A consistência dos asfaltos varia com a proporção de cada um dos componentes presentes. Segundo Duyck (2002), ele é constituído de uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e naftênicos, com pequenas quantidades de ácidos orgânicos, bases e componentes heterocíclicos contendo oxigênio, nitrogênio, enxofre (O, N, S) e quantidades traço de metais, principalmente o vanádio e o níquel.

O *betume* é o elemento aglutinante ativo que constitui predominantemente o asfalto. É uma mistura de hidrocarbonetos pesados, solúveis em bissulfato de carbono, tricloroetileno e com grande capacidade de aglutinar agregados, como descreveu Mansur (1990).

O asfalto pode ser classificado da seguinte forma dependendo de sua origem podendo ser natural, ou oriundo do petróleo, sendo classificados de acordo com a Figura 1:

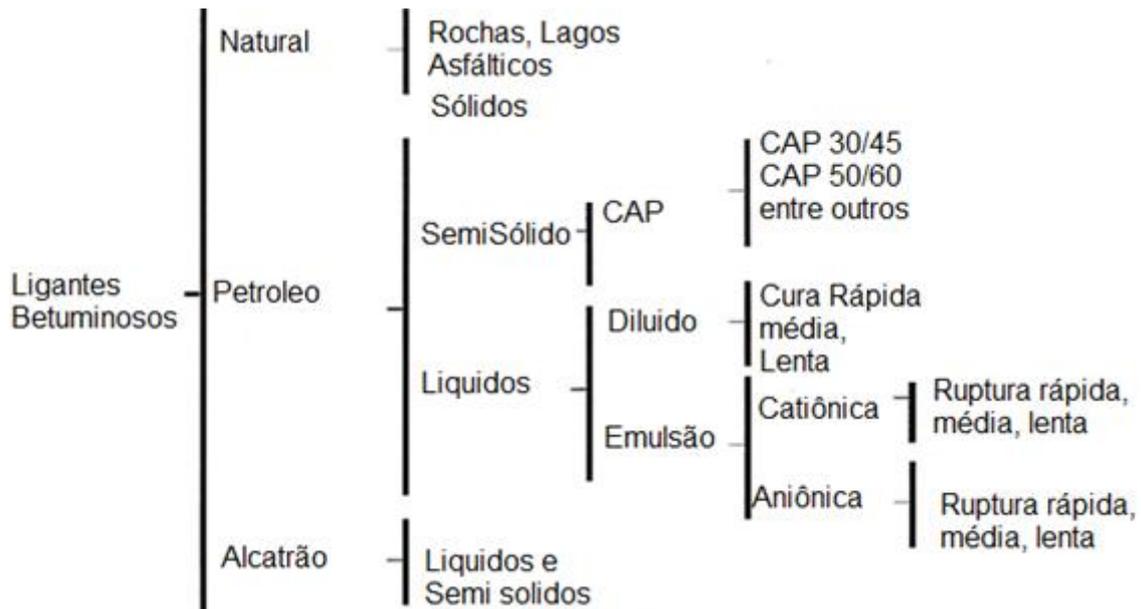


Figura 1: Classificação dos Ligantes Betuminosos segundo sua origem (adaptado Specht, 2000)

2.3. Tipos de Asfaltos

2.3.1 CAN – Cimento Asfáltico Natural

O Cimento asfáltico natural é constituído de óleos de petróleo que afloram na superfície terrestre e que pela ação do sol e do vento são destilados naturalmente ocorrendo a evaporação dos gases mais leves. Eles podem ser oriundos de lagos de asfalto (Trinidad, Bermudas), rochas asfálticas (calcários betuminosos), impurezas minerais (areias betuminosas). A Figura 2 ilustra os chamados “lagos de asfalto” gerados pela ação da atmosfera e intempéries sobre o petróleo que chegou à superfície, IBP(1999).



Figura 2 – “Lagos de Asfalto” (Pitch Lake)

2.3.2. Cimento Asfáltico Destilado do Petróleo

O cimento asfáltico de petróleo é obtido a partir da destilação fracionada do petróleo. No petróleo estima-se que a quantidade de asfalto está na faixa de 10 a 70% dependendo do tipo do petróleo. O processo de refinação do petróleo também depende do tipo do petróleo e do seu rendimento em asfalto, segundo IBP (1999).

O CAP (cimentos asfálticos de petróleo) contém cerca de 90 a 95% de hidrocarbonetos e 5 a 10% de heteroátomos (oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais - vanádio, níquel e ferro) através de ligações covalentes. Sua composição química é muito complexa com número de átomos de carbono por molécula variando de 20 a 120, segundo Leseur (2009).

O fracionamento químico mais empregado em Centros de Pesquisas na Europa e EUA, cuja metodologia está descrita na norma ASTM D 4124, separa o CAP em compostos saturados, nafteno-aromáticos, polar-aromáticos e asfaltenos (insolúveis em n-heptano). O primeiro a se separar são os asfaltenos através da precipitação com a introdução de n-heptano. Já as frações, denominados maltenos, solúveis em n-heptano, são separados por cromatografia de adsorção.

Através de associações intermoleculares os asfaltenos são formados. Estes são aglomerados de compostos polares e polarizáveis e são considerados responsáveis pelo comportamento reológico dos CAPs. Os asfaltenos são constituídos de hidrocarbonetos naftênicos condensados e de cadeias curtas de saturados, como ilustra a Figura 3. O peso molecular dos asfaltenos é da ordem de 3.000 unidades de massa molecular (u).

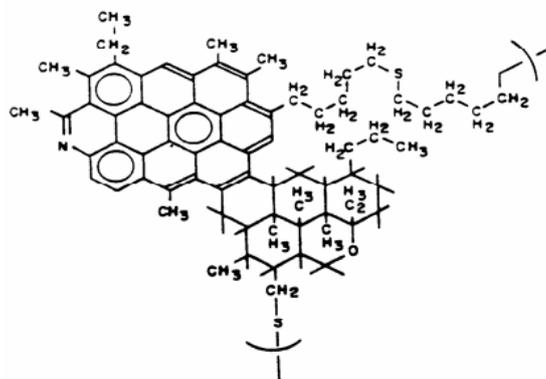


Figura 3 – Molécula hipotética dos asfaltenos (Corbett, 1984).

Tabela 1 – Alguns tipos de petróleos com seus respectivos rendimentos em asfalto

ORIGEM DO PETRÓLEO	DENSIDADE g/mL	RESÍDUO DE BETUME
BOSCAN	1,005	79%
BACHAQUERO	0,975	49%
ÁRABE (médio)	0,891	34%
ÁRABE (leve)	0,858	19%

Os processos de obtenção do CAP variam de acordo com os esquemas de refino existentes. O mais utilizado na sua produção é o da destilação em condição de vácuo. Para tanto o petróleo é aquecido em fornos e enviado para uma torre de destilação atmosférica onde são retiradas as suas frações mais leves: GLP, nafta, querosene, diesel e o resíduo atmosférico. Este retorna ao forno onde recebe novo aquecimento e a seguir é enviado para uma torre de destilação a vácuo onde as frações de gasóleo são retiradas restando o resíduo de vácuo ou asfalto. A destilação em condições de vácuo se dá a níveis de temperatura da ordem de 400°C e vácuo de 730mm de Hg, segundo IBP (1999). A tabela 2 apresenta os tipos de petróleo e suas destilações.

Tabela 2 - Tipos de destilação

TIPO DE PETRÓLEO	TIPO DE DESTILAÇÃO
Pesado	A Vácuo
Médio	Pressão Atmosférica + A Vácuo
Leve	Pressão Atmosférica + Vácuo + Extração Final

Em linhas gerais os processos de obtenção estão descritos a seguir:

Para petróleos com elevado rendimento em asfaltos – tais como Boscan e Bachaquero com 68% e 55% respectivamente - a primeira etapa de aquecimento é suprimida, enviando-se o petróleo diretamente para uma torre de destilação a vácuo, conforme o ilustrado na Figura 4 e 5, segundo Almeida (1999).

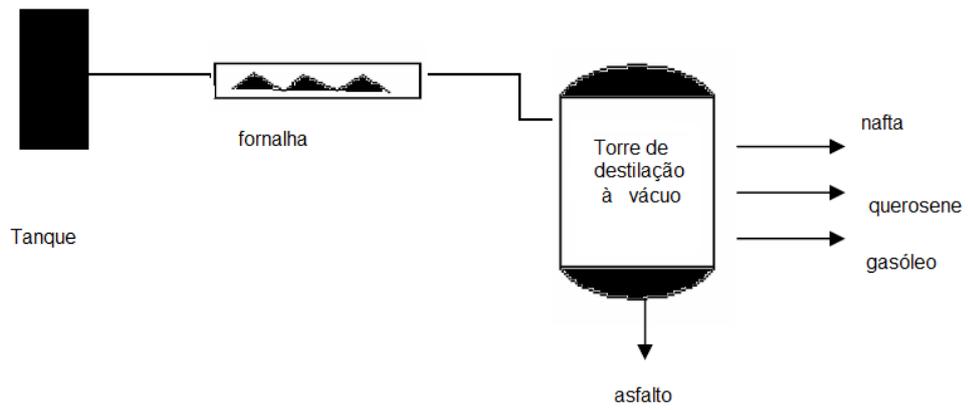


Figura 4 - Processamento de Petróleo Pesados (Asfálticos) (adaptado de Almeida, 1999)

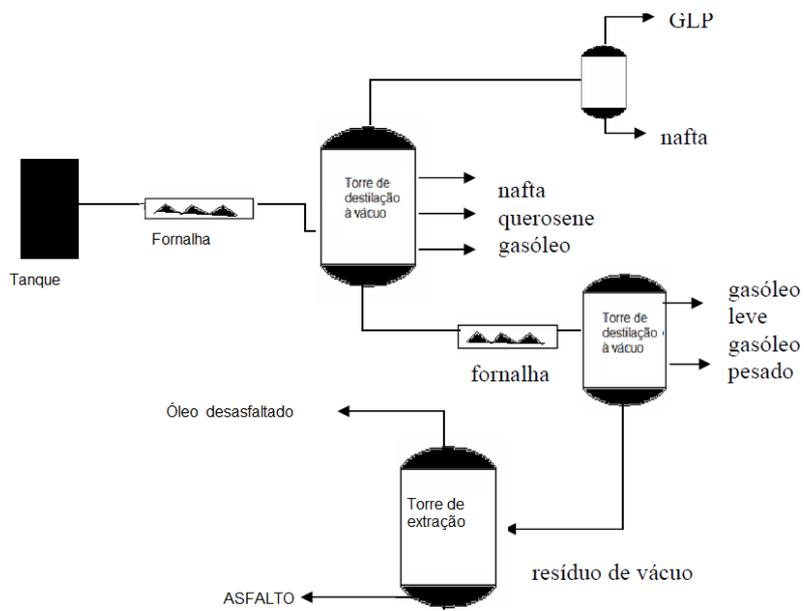


Figura 5 - Processamento de Petróleo Leves (adaptado de Almeida, 1999).

2.4. Constituição Físico-Química

Os asfaltos são constituídos de hidrocarbonetos, especificamente naftênicos aromáticos e parafínicos. Segundo Shell (2003) sua composição química é muito complexa com número de átomos de carbono por molécula variando de 20 a 120, com fórmulas estruturais representadas na Figura 6.

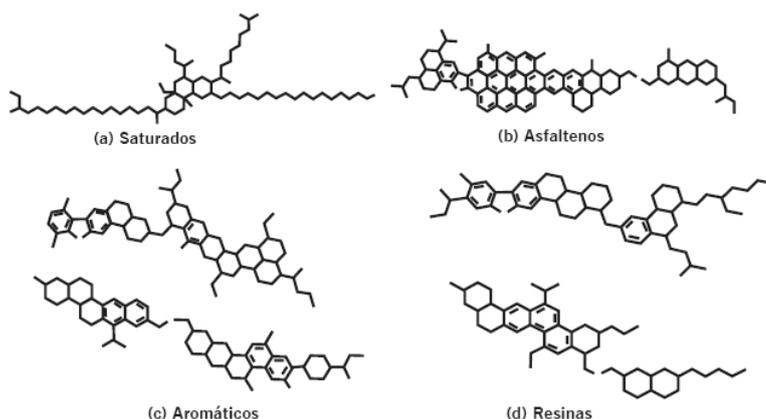


Figura 6 - Representação esquemática dos componentes dos asfaltos (SHELL, 2003 adaptada)

Os asfaltenos constituem a parte sólida do produto. São responsáveis pela rigidez e a coloração típica do produto e correspondem a 5 a 30% do asfalto tendo alto peso molecular (da ordem de 3000), segundo Tonial (2001). Estudos recentes em reservatórios forneceram evidências diretas de que os asfaltenos estão dispersos na forma de nanocoloides nos óleos crus, Mullins (2008). Estudos sobre a modelagem molecular da molécula dos asfaltenos, Priyanto (2001), indicam que por terem alta massa molecular, eles possuem diferentes estruturas referentes à disposição de seus anéis aromáticos.

Duas estruturas receberam nomes especiais devido aos seus diferentes comportamentos: Estrutura de asfaltenos do tipo arquipélago e do tipo continental. As resinas envolvem os asfaltenos impedindo sua floculação. Estudo recentes mostram que elas agem como surfactantes naturais, estabilizando as moléculas de asfalto e contribuindo para a sua dispersão coloidal, Mullins (2008).

Já os maltenos formam a fase contínua constituinte do sistema coloidal, sendo a parte oleosa do CAP, possui cor marrom escura. Esta fase é responsável pelas propriedades plásticas e de viscosidade

As diferentes frações descritas acima, podem ser separadas através do fracionamento por solventes específicos, capazes de solubilizar cada fração separadamente. Esta separação se processa inicialmente na presença de heptano, sendo a fase dispersa insolúvel neste solvente constituída de asfaltenos envolvidos pela resina e a fase dispersante, solúvel nesse solvente, constituída por maltenos. No fluxograma mostrado na figura 7, é possível demonstrar tal fracionamento, segundo Shell, 2003.

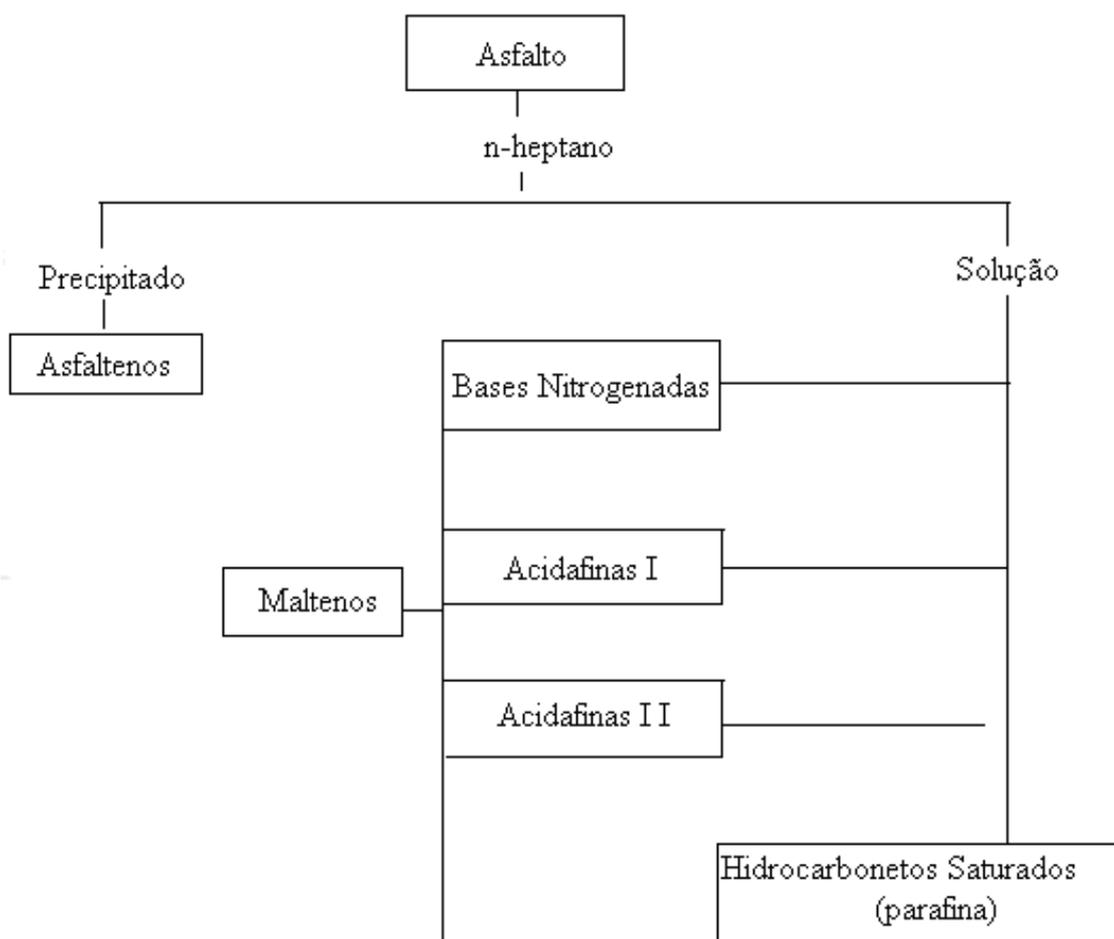


Figura 7 – Fluxograma de separação dos asfaltenos e maltenos do asfalto (adaptado Shell, 2003).

A Figura 8 mostra a dispersão coloidal asfáltica, na qual é apresentada uma fase dispersa constituída por asfaltenos e uma fase contínua constituída por maltenos.

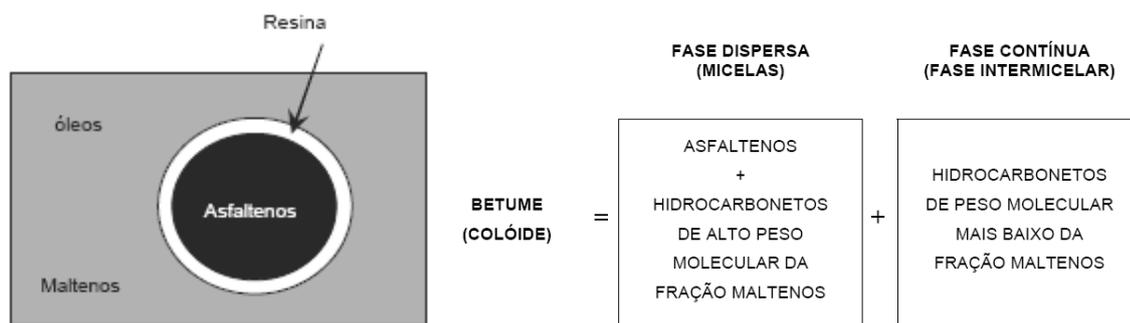


Figura 8 – Dispersão coloidal asfáltica.

O modelo de Yen ou modelo de micelas (Yen, 1991) está representado na Figura 9. Este modelo consiste em uma micela ou um aglomerado de micelas surfatadas por resinas, dispersas numa matriz de óleo em uma solução coloidal.

Um colóide é uma mistura que consiste de grandes moléculas simples, dispersas em uma segunda substância (LEITE, 1999; HUNTER, 2000).

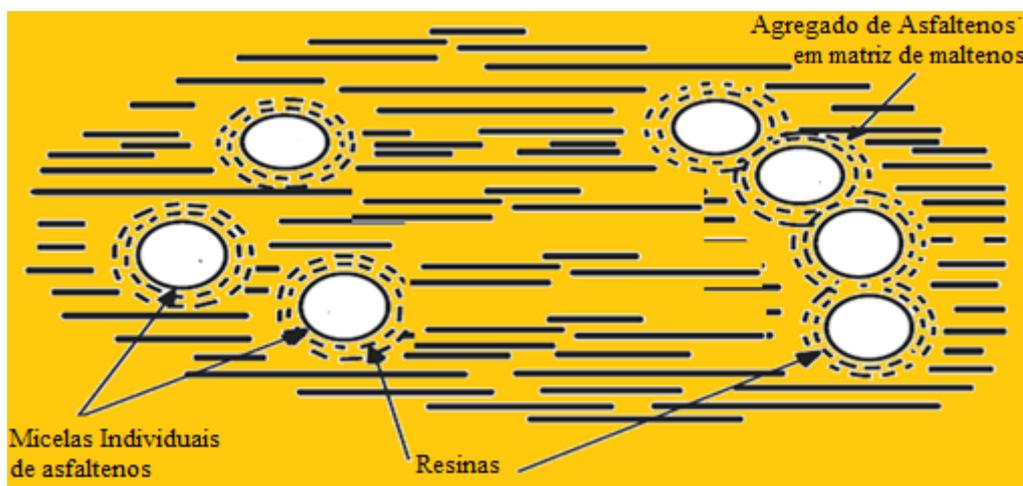


Figura 9 - Modelo de micelas de Yen (modificada por Pizzorno (2010)).

Em presença de quantidade suficiente de resinas e aromáticos, os asfaltenos formam micelas com boa mobilidade e resultam em ligantes conhecidos como Sol. Porém, se as frações não estão bem balanceadas, há formação de estruturas de pacotes de micelas com vazios internos que resultam em ligantes de comportamento conhecido como Gel, sendo um exemplo desse tipo os asfaltos oxidados utilizados em impermeabilizações. Esse comportamento Gel pode ser minimizado com o aumento de temperatura (LEITE, 1999; SHELL, 2003).

Ramos *et al.* (1995) dizem que os asfaltos tipo Sol apresentam maior suscetibilidade térmica por terem óleos intermicelares muito aromáticos, o que os torna mais moles, menos resistentes à aplicação direta das cargas, assim mais suscetíveis a um pleno retorno à posição original após a aplicação da carga. Já os asfaltos tipo Gel são mais resistentes à aplicação das cargas e menos suscetíveis ao retorno, consequentemente são mais propensos ao trincamento prematuro. Tais representações estão apresentadas na Figura 10. Entretanto, essas e todas as demais propriedades do CAP variam muito com a temperatura, por isso a característica de suscetibilidade térmica de cada ligante é de extrema importância para o comportamento futuro do pavimento.

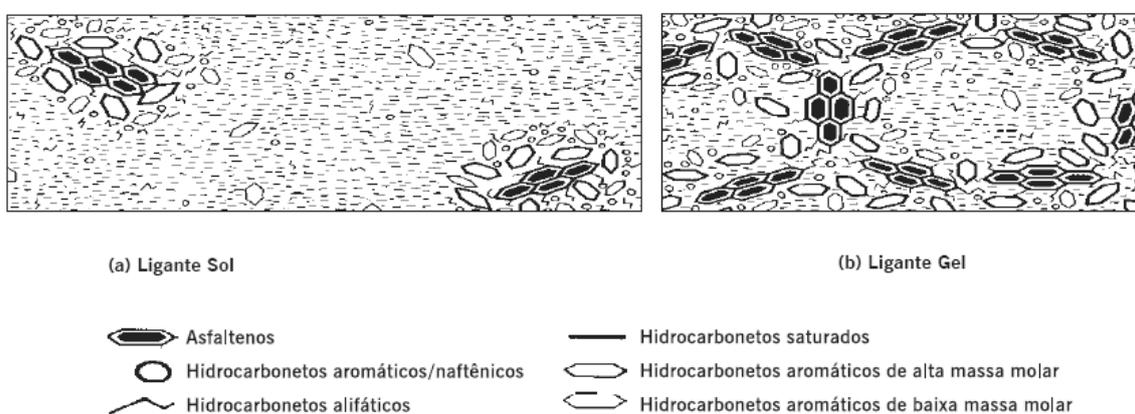


Figura 10 - Representação esquemática do ligante asfáltico de comportamento Sol e Gel (SHELL, 2003).

Novas proposições de modelo estrutural do asfalto têm surgido, tal como o proposto pelo SHRP (Strategic Highway Research Program) segundo Leite (2003) apresentado na Figura 11. Foram evidenciados, por meio de técnicas de análise de espectroscopia no infravermelho e cromatografia de troca de íons (IEC), numerosos tipos possíveis de interação entre as moléculas do ligante asfáltico, incluindo pontes ou ligações de hidrogênio, ligações π - π , forças de Van der Waals e atrações polares. No modelo expresso na Figura 11, identificou-se a presença de substâncias anfóteras nos asfaltos, ou seja, que contêm grupamentos ácidos e básicos que juntos vão controlar a viscosidade do ligante. O modelo estrutural do programa SHRP classifica os compostos constituintes em polares e apolares, ou seja, ao invés de estruturas micelares organizadas esse modelo leva em consideração as interações existentes entre substâncias anfóteras no asfalto (LEITE, 2003).

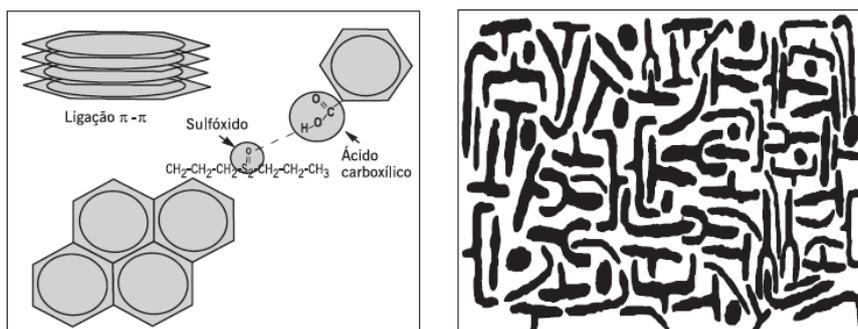


Figura 11 - Modelo de estrutura do asfalto proposto pelo SHRP.

A composição química também varia com o tipo de fracionamento a que se submete o ligante asfáltico, sendo o método ainda mais empregado, normalizado pela ASTM D 4124-01, aquele que separa as seguintes frações: saturados, nafteno-aromáticos, polar-aromáticos e asfaltenos.

Os asfaltenos são separados primeiro por precipitação com adição de n-heptano, e os outros constituintes, englobados na designação genérica de maltenos, são solúveis no n-heptano e separados por cromatografia de adsorção.

Na Europa utiliza-se método similar conhecido como SARA (S de saturados, A de aromáticos, R de resinas e A de asfaltenos), sendo a separação dos constituintes realizada por cromatografia de camada fina com detecção por ionização de chama (LEITE, 1999; SHELL, 2003).

Um outro processo de separação denominado SAP, tem como enfoque a separação das frações em três grupos: Saturados, Aromáticos e Polares (SAP). Radke et al. (1980) desenvolveram um método para a separação de grupos de hidrocarbonetos, aplicados a análises geoquímicas de óleos crus.

Segundo Philp (1985) apud Rebouças (1992), a separação do petróleo em compostos saturados, aromáticos e polares é realizada por cromatografia em coluna de sílica gel ou alumina e através de gradiente de polaridade dos solventes. Com esses métodos de separação é possível prever o comportamento dos ligantes asfálticos uma vez que a relação maltenos e asfaltenos tem um efeito relevante nas propriedades viscoelásticas dos asfaltos e, conseqüentemente, no desempenho das camadas asfálticas que pavimentam as estradas.

Os asfaltenos são definidos como hidrocarbonetos precipitados de óleos ou betumes por excesso de *n*-alcanos (normalmente utiliza-se *n*-pentano ou *n*-heptano) e solúveis em tolueno. Do ponto de vista geoquímico, pode-se dizer que os asfaltenos são geomacromoléculas contendo heteroátomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio; bem como metais, em especial o vanádio e o níquel (Tissot e Welte, 1984).

Os asfaltenos apresentam a maior porcentagem de heteroátomos e metais como Ni, V e Fe no petróleo cru, e sua estrutura consiste de aglomerados aromáticos polinucleares com ramificações alquila variadas.

Amostras de asfalto são caracterizadas por quantidades substanciais de Fe, Ni e de V. As altas concentrações desses e de outros metais nos asfaltenos, indicando um aumento da capacidade de ligação com metal com o aumento da polaridade e massa molecular das moléculas orgânicas. Na verdade, os metais-traço concentrados nas frações de asfaltenos dos óleos, indicam que pode haver uma relação entre a incorporação dos metais e a gênese dos asfaltenos. Logo, a determinação dos conteúdos de metal nos asfaltenos, pode oferecer informação de significância geoquímica.

2.5. Envelhecimento do CAP

Um modelo de oxidação dos cimentos asfálticos foi proposto por Petersen et al (1993), sugerindo que fatores físico-químicos dominam a cinética de oxidação na maioria dos CAPs. Assim, as três principais causas do envelhecimento do ligante asfáltico seriam: (1) perda de componentes oleosos por volatilização ou adsorção; (2) mudanças na composição por reação com o oxigênio atmosférico; e (3) efeitos tixotrópicos que produzem a estruturação molecular.

A polaridade molecular e a reatividade das frações com o oxigênio seguem a seguinte ordem crescente: asfaltenos, resinas, aromáticos, saturados. Em alguns cimentos asfálticos mais de 85% das moléculas de hidrocarbonetos facilmente oxidados residem nas frações dos asfaltenos e resinas. Leite e Camillo, (1988) observaram uma correlação linear entre o envelhecimento, em ensaios acelerados, e o teor de asfaltenos do ligante asfáltico. Sabe-se também que a incorporação de oxigênio no ligante asfáltico é bem mais rápida nos compostos que apresentam heteroátomos, podendo haver associações intra e

intermoleculares por pontes de hidrogênio. Sendo assim, a formação de moléculas mais complexas e de maior massa molar pode também ser explicada por interações moleculares envolvendo compostos polares.

Durante o processo de envelhecimento ocorre normalmente uma diminuição do teor de aromáticos, que se transforma em resina, que por sua vez em parte se transforma em asfaltenos como relata Tonial (2001). Ao final do processo tem-se pequena ou nenhuma variação do teor de saturados e resinas, uma diminuição do teor de aromáticos e um aumento no teor de asfaltenos. O calor excessivo é também um dos fatores que contribui para o processo oxidativo. Por outro lado, quando o cimento asfáltico é submetido a baixas temperaturas observa-se o surgimento de trincas térmicas indesejáveis.

O envelhecimento é decorrente da evaporação e oxidação, devido a elevadas temperaturas e ações contínuas de fatores climáticos, fazendo com que haja perda da ductilidade, tornando-o frágil, pois ocorre a transformação dos maltenos em asfaltenos (situação típica em misturas asfálticas antigas).

Os CAPs sofrem transformações químicas quando expostos à radiação solar, águas ácidas e sulfatadas, ações de óleos, graxas, lubrificantes e combustíveis de veículos.

Uma característica interessante se refere ao teor de asfalto presente no CAP: se houver o excesso de asfalto na estrutura (mais de 30%) ocorre a perda de elasticidade e o asfalto se torna frágil. Se o oposto ocorrer, ou seja, menos de 20% na estrutura, ocorre uma elevada suscetibilidade térmica e uma deformação plástica excessiva. (Tonial, 2001).

O índice de envelhecimento é traduzido em função de uma relação de viscosidade entre o ligante asfáltico antes e após o envelhecimento simulado. Isso porque ocorre um processo de oxidação do ligante através de elevadas temperaturas e evaporação dos óleos, e com isso as resinas se transformam em asfaltenos. Sendo assim ocorre um aumento da viscosidade do CAP, tornando-o mais frágil (quebradiço) e comprometendo seu comportamento frente à esforços repetitivos, ou seja, os agentes externos citados transformam maltenos em asfaltenos, caracterizando uma situação muito típica em misturas asfálticas antigas.

2.6. Classificação

Os cimentos asfálticos de petróleo podem ser classificados segundo a viscosidade e a penetração. A viscosidade dinâmica ou absoluta indica a consistência do asfalto e a penetração indica a medida que uma agulha padronizada penetra em uma amostra em décimos de milímetro.

A Resolução ANP N° 19, de 11 de julho de 2005 estabeleceu a Especificação Brasileira dos Cimentos Asfálticos de Petróleo (CAP) definindo que o nome da classe se dará por uma faixa de penetração. Os quatro tipos disponíveis comercialmente são os seguintes:

CAP 30/45; CAP 50/70; CAP 85/100 e CAP 150/200

O par de valores significa os limites inferior e superior permitidos para a penetração, medida em décimos de milímetro. Para se enquadrar em cada uma destas classes o ligante asfáltico deve atender a uma série de requisitos de vários ensaios, conforme indicado na Tabela 3

A seguir são mostradas as especificações atuais para os cimentos asfálticos produzidos no Brasil segundo a classificação por penetração.

Tabela 3 – Novas especificações dos CAP

Especificações dos Cimentos Asfálticos de Petróleo (CAP) Classificação por Penetração
RESOLUÇÃO ANP Nº 19, de 11 de julho de 2005

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES				MÉTODOS	
		CAP 30-45	CAP 50-70	CAP 85-100	CAP150-200	ABNT	ASTM
Penetração (100 g, 5s, 25°C)	0,1mm	30 - 45	50 - 70	85 - 100	150 - 200	NBR 6576	D 5
Ponto de amolecimento, mín	°C	52	46	43	37	NBR 6560	D 36
Viscosidade Saybolt Furol	s					NBR 14950	E 102
a 135 °C, mín		192	141	110	80		
a 150 °C, mín		90	50	43	36		
a 177 °C		40 - 150	30 - 150	15 - 60	15 - 60		
OU							
Viscosidade Brookfield	cP					NBR 15184	D4402
a 135°C, SP 21, 20 rpm, mín		374	274	214	155		
a 150 °C, SP 21, mín.		203	112	97	81		
a 177 °C, SP 21		76 - 285	57 - 285	28 - 114	28 - 114		
Índice de susceptibilidade térmica (1)		(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)		
Ponto de fulgor mín	°C	235	235	235	235	NBR 11341	D 92
Solubilidade em tricloroetileno, mín	% massa	99,5	99,5	99,5	99,5	NBR 14855	D2042
Ductilidade a 25° C, mín	cm	60	60	100	100	NBR 6293	D 113
Efeito do calor e do ar (RTFOT) a 163 °C, 85 min		D 2872					
Varição em massa, máx (2)	% massa	0,5	0,5	0,5	0,5		
Ductilidade a 25° C, mín	cm	10	20	50	50	NBR 6293	D 113
Aumento do ponto de amolecimento, máx	°C	8	8	8	8	NBR 6560	D 36
Penetração retida, mín (3)	%	60	55	55	50	NBR 6576	D 5

2.7. Adesividade

Adesividade é a qualidade que o agregado deve possuir, de se deixar recobrir por uma película, a qual deve resistir à ação da água, sem se romper. É uma das propriedades mais importantes que influenciam a durabilidade de uma mistura asfáltica.

A adesão corresponde à interação de interface entre dois diferentes substratos: o ligante e o agregado. Esta interação normalmente não é fácil já que podem ser envolvidos parâmetros neste fenômeno, tais como: composição do asfalto e sua evolução com o envelhecimento, porosidade da superfície do agregado, natureza química da superfície do agregado, etc.

O agente melhorador de adesividade é um composto orgânico tensoativo que adicionado ao CAP tem a função de conferir a aderência do ligante às superfícies dos agregados que, por características mineralógicas, tenham deficiência de adesividade, além de permitir uma durabilidade maior da massa asfáltica devido à sua maior resistência à desagregação. O objetivo é garantir melhor desempenho do pavimento.

Normalmente a capacidade de adesão de misturas asfálticas é caracterizada pela resistência do conjunto agregado - ligante à umidade e em condições de temperatura diferentes.

2.8. Estudos de Asfalto por Diferentes Técnicas

Neste capítulo serão apresentados alguns artigos selecionados com resultados baseados nos estudos das frações fundamentais que constituem o CAP.

Muitos autores, como Pfeiffer e Saal (1940), Yen (1991), Lober et al (1996) e Lesueur (2009) apresentam a idéia que o ligante asfáltico é considerado um sistema micelar como observado na Figura 12 a.

De acordo com o Masson et al (2006) o modelo do CAP multifásico, como observado por microscopia de força atômica (AFM), consiste numa estrutura cuja morfologia se assemelha a uma abelha – “bee”, Figura 12 b, dispersa em uma matriz constituída por maltenos, segundo uma dispersão coloidal na qual os asfaltenos são considerados nanocolóides e possuem como surfactantes naturais as resinas e são dispersos na fração maltênica, Pizzorno (2010). De acordo com Pfeiffer e Saal (1940), a morfologia dos ligantes asfálticos varia consideravelmente com a composição do asfalto, sua origem e dependendo do histórico de aquecimento que aquela amostra foi submetida.

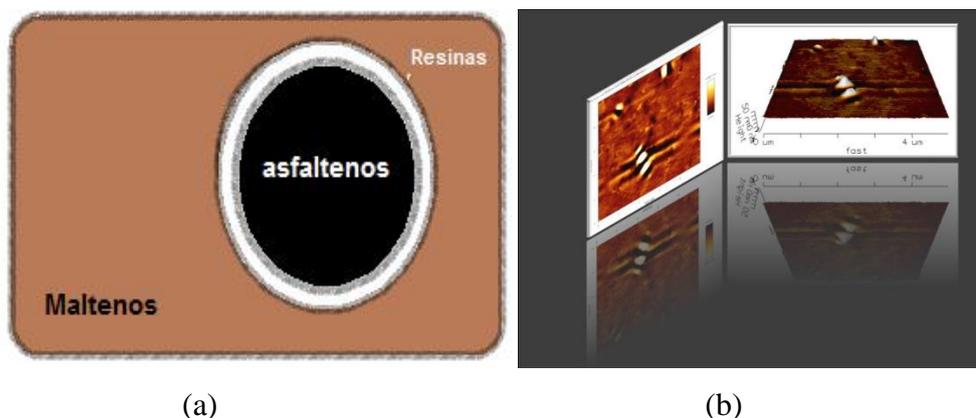


Figura 12 – (a) Esquema da dispersão coloidal do CAP (b) Estrutura observada por AFM denominada bee.

Mesmo em pequenas concentrações os asfaltenos tendem a agregar e precipitar gerando perdas na produção e refino do petróleo (Whiehe, 2000). Existem na literatura alguns trabalhos relacionados à origem e composição dos asfaltenos (Speight, 1999; Merdrignac et al, 2007). Os asfaltenos são partículas em estado sólido de aproximadamente 3 nm de tamanho estabilizadas coloidalmente no petróleo.

Os estudos sobre a estrutura dos asfaltenos indicam que são compostos de estruturas aromáticas. Existem, porém, discussões a respeito da forma de agrupamento destas estruturas e o número das mesmas.

A proposta, relacionada a diferença comportamental dos asfaltenos, se baseia basicamente em dois tipos de estruturas: estrutura tipo continental (Figura 13 a e b) (Mullins, 2008) na qual anéis aromáticos formam um núcleo aromático (composto por 5 a 8 anéis) contendo substituições alquílicas e naftênicas e tipo arquipélago (Figura 14) (Merdrignac et al, 2007), na qual os anéis aromáticos encontram-se agrupados em pequenas ilhas (de no máximo entre 3 ou 4 anéis aromáticos) unidos por cadeias alquílicas.

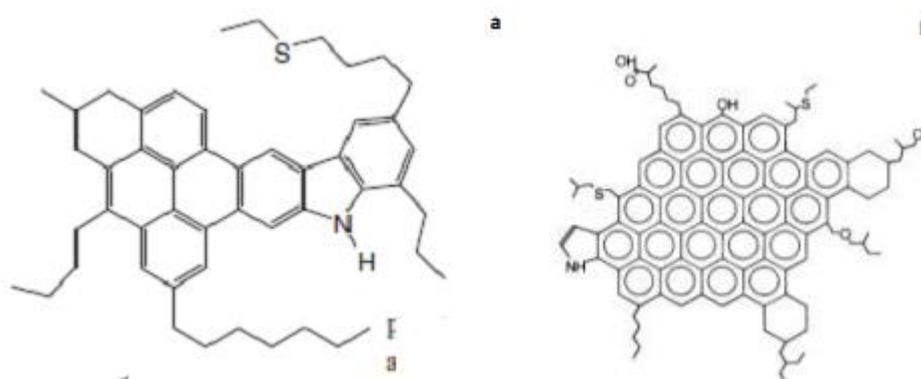


Figura 13 - Estrutura proposta tipo Continental. a. Baixa massa molecular
b. Elevada massa molecular (MULLINS et al., 2008.)

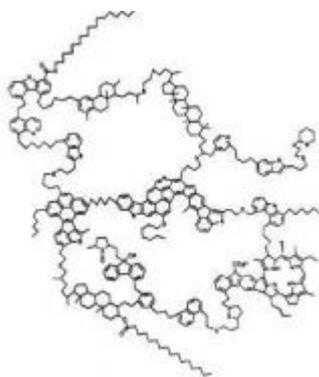


Figura 14 – Estrutura dos asfaltenos tipo arquipélago (Merdrignac et al, 2007).

A estrutura arquipélago apresenta características de ser reticulada e porosa. Solvatando a fração asfáltica tipo arquipélago tem-se as resinas, que possuem forte tendência a se associarem aos asfaltenos e juntos formarem micelas. A Figura 14 mostra esquematicamente a associação em estrutura de arquipélago. As micelas de asfaltenos – resina cumprem um importante papel na estabilidade do CAP (Spiecker et al, 2003).

Segundo Oyekunle (2006), o modelo estérico coloidal é fundamentado no princípio de que os asfaltenos estão suspensos no óleo sob a forma de partículas sólidas. Esta suspensão existe devido à presença das resinas que funcionam como surfactantes naturais, mantendo o sistema estável devido às forças eletrostáticas de repulsão entre as moléculas de resina absorvidas nas superfícies controlando a estabilização das micelas de asfaltenos. Assim, foi determinado o tamanho das partículas de asfaltenos (4 a 10 nm) e de suas micelas (15 a 30 nm). O controle da estabilidade se dá pelo primeiro parâmetro que é a relação dos compostos aromáticos e saturados e o segundo é a relação entre as resinas e os asfaltenos. Quando estas relações diminuem, as micelas de asfaltenos coalescerão, formando agregados maiores.

O surgimento da microscopia de força atômica possibilitou uma série de estudos em nanoescala. Nos anos de 1980 ocorreu o início do desenvolvimento de um grupo de técnicas microscópicas que recebeu a denominação de microscopias de varredura de sonda (MVS ou “scanning probe microscopy - SPM”). Scanning Probe Microscopy (SPM) é uma família de microscópios onde uma sonda ou agulha varre a superfície da amostra, registrando ponto a ponto algum tipo de interação. A cada tipo de interação a microscopia recebe um nome específico.

Todas as modalidades da microscopia de ponta de prova fazem uso de um conjunto de cerâmicas piezoelétricas para varredura (scanner), conforme Figura 15, que tem a propriedade de realizar deslocamentos a nível subnanométrico com alta precisão através da aplicação de uma voltagem entre dois eletrodos .

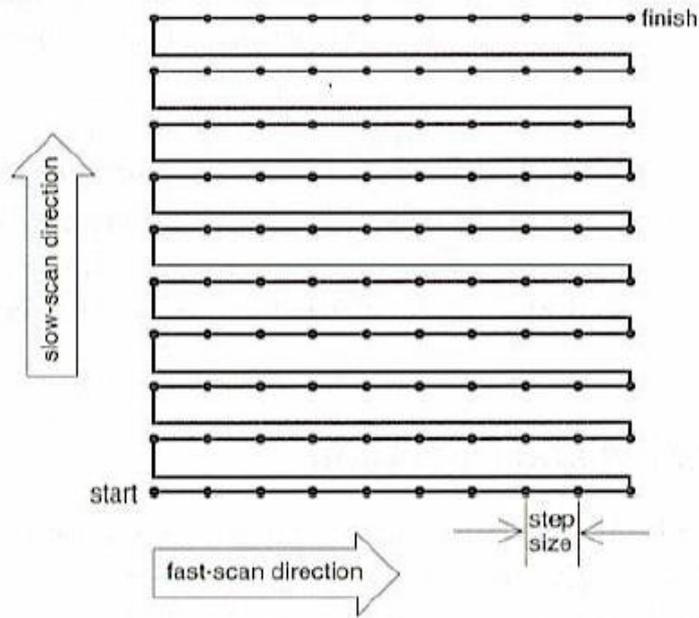


Figura 15 – Varredura do scanner.

Aplicando-se potenciais elétricos nas cerâmicas piezoelétricas, pode-se realizar varreduras nas direções x e y e também movimentar a sonda na direção perpendicular à superfície (direção z) para percorrer a amostra de forma a se obter uma imagem.

Compreender o princípio de funcionamento do microscópio de força atômica é fundamental para entender a sua gama de aplicações. Ele trabalha de forma semelhante a uma agulha de toca disco antigo, onde, no lugar da agulha (probe), se encontra o cantilever, que consiste de uma haste flexível em cuja parte inferior é crescida uma ponta com dimensão de poucos microns.

Durante esta varredura, é utilizado um sistema de alinhamento com feixe de laser que, incidindo sobre o cantilever e refletindo em um sensor de quatro quadrantes, fornece informação de posição para o sistema de realimentação e controle, que corrige a posição do cantilever de forma a manter a força constante sobre a amostra, durante a varredura permitindo a obtenção da imagem.

Dourado et al (2012, 2014), utilizaram o microscópio de força atômica para estudos de curva de força para asfaltos puros e modificados. Em tais estudos foi observado que a presença de um modificador, no caso o ácido polifosfórico, desaglomerava as

micelas asfálticas e dessa forma afetava as regiões do asfalto modificado, diminuindo os valores de rigidez obtidos pela curva de força para a superfície dos filmes de asfalto.

Para o estudo das parafinas, deve-se entender a temperatura a qual os cristais de parafinas são formados recebe o nome de “Temperatura Inicial de Aparecimento dos Cristais” (TIAC – ‘Wax Appearance Temperature’). Os cristais de parafina ficam dispersos na matriz do asfalto e desta forma entender o comportamento destes cristais sob diferentes temperaturas é importante. Segundo Burger et al, um depósito de parafina consiste de uma estrutura porosa contendo de 14 a 17% de cristais de parafina com óleo líquido em seus intersítios.

Os núcleos são estáveis somente abaixo do limite de solubilidade da parafina, já que se desintegram acima dessa temperatura. Uma vez que os núcleos tenham se formado e a temperatura permaneça abaixo da TIAC, moléculas adicionais são agrupadas a esses sítios nucleados se tornando parte do crescimento dessa estrutura lamelar, conforme o esquema mostrado na Figura 16.

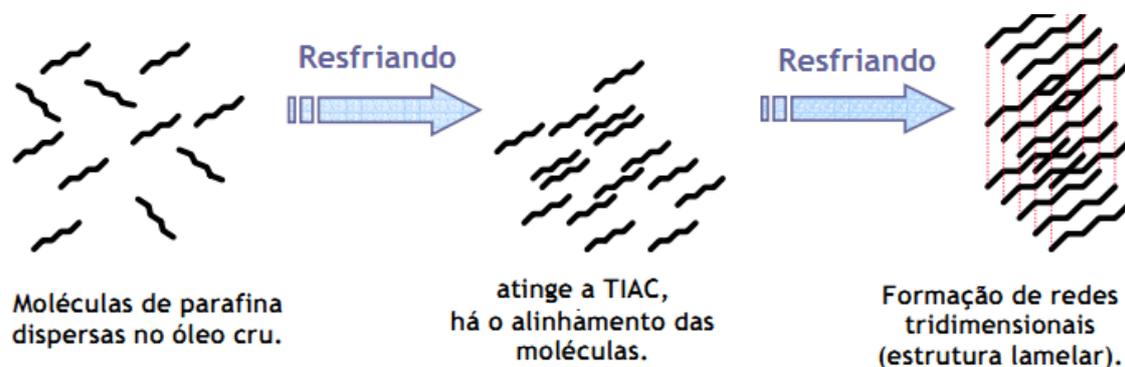
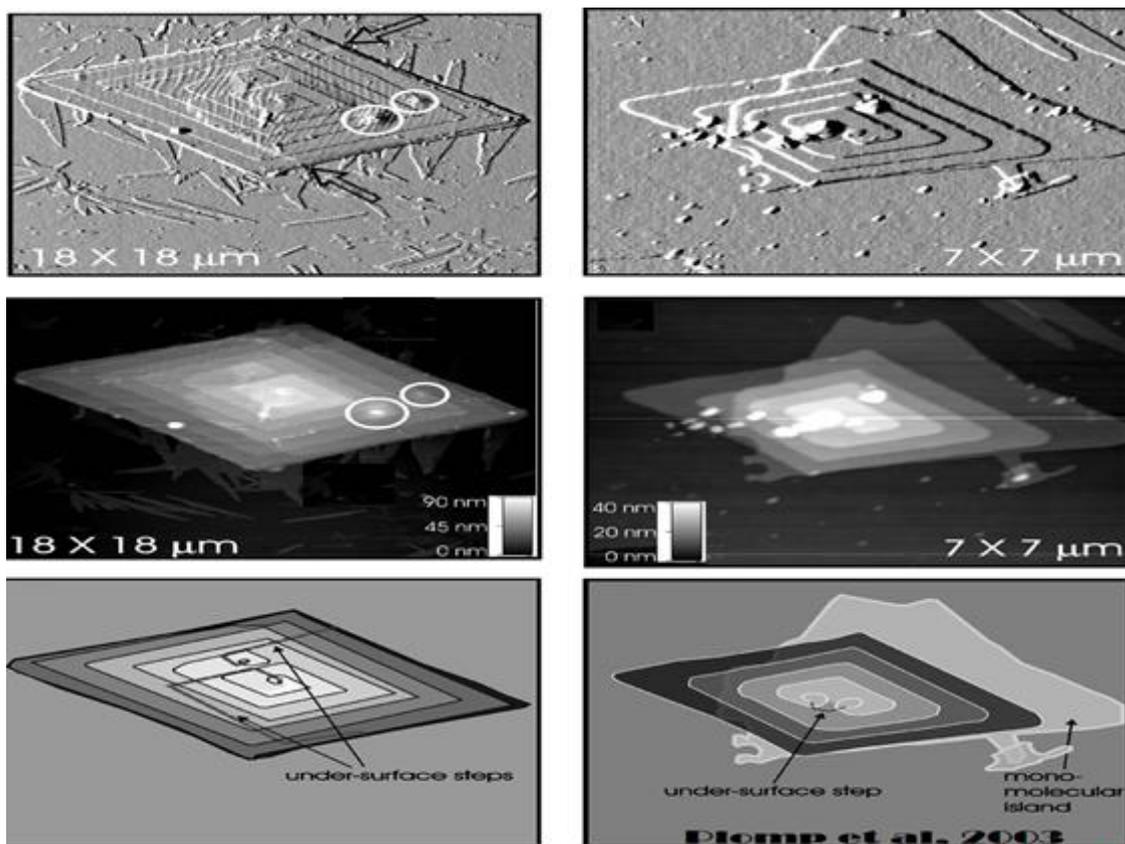


Figura 16 – Esquema de formação dos núcleos da parafina
(adaptado de Saraceno, 2007)

Segundo Plomp et al (2003), o crescimento de cristais de parafina apresentam o perfil morfológico como mostrado na Figura 45, no qual as parafinas formam reses tridimensionais após atingirem o TIAC. Através da análise do histórico de tratamento térmico e análise morfológica por AFM foi possível traçar semelhanças entre as estruturas observadas na segregação após o aquecimento com estudos de parafinas existentes na literatura. Com a análise do degrau e da distância das lamelas de parafina foi possível chegar a conclusões a respeito das estruturas observadas no histórico de aquecimento.

Segundo Dotto et al (2006) as medidas estudadas em imagens de parafinas obtidas por AFM equivalem a uma parafina de cadeia linear com cerca de 42 átomos, como observado na Figura 17, observações concordantes com o trabalho de Plomp et al (2003).

Segundo Mc Lean et al (1997) a parafina auxilia na precipitação dos asfaltenos. Esse dado pode estar relacionados a dois fatores: primeiro, ao fato de que o decréscimo da relação resinas/asfaltenos favorece uma rápida precipitação dos asfaltenos, como descrito por Mc Lean e representado na Figura 18. Em segundo lugar, a presença de particulados favorece o retardo da floculação dos asfaltenos, conforme foi observado nos estudos conduzidos por Dudášová et al (2009). Estes autores observaram que, dependendo da concentração de particulados e de sua característica (tamanho das partículas), durante os 15 primeiros min de ensaio, estes revestem os asfaltenos, tendo efeito dominante na cinética. Menores teores de resinas favorecem a formação de precipitados volumosos poucos solvatados e com fraca superfície ativa.



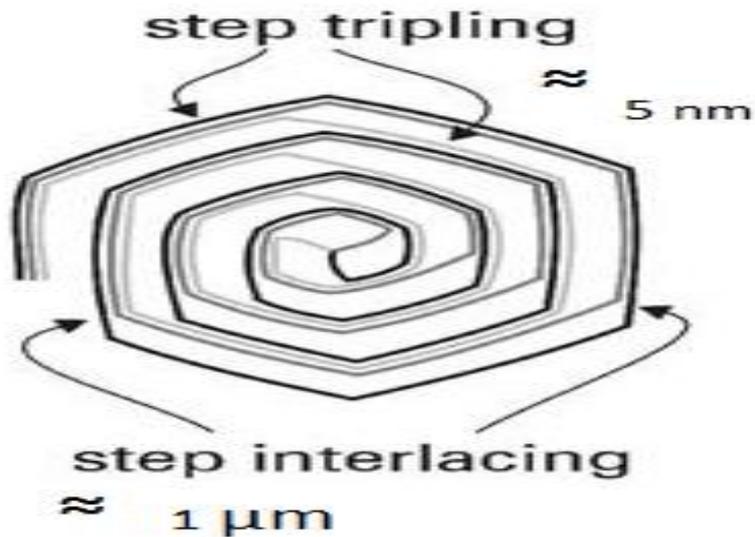


Figura 17 – a) Morfologia dos cristais lamelares de parafina (adaptada Plomp et al, 2003) b) Estrutura lamelar da parafina – medida entre degraus e da largura (adaptada Dotto et al, 2006).

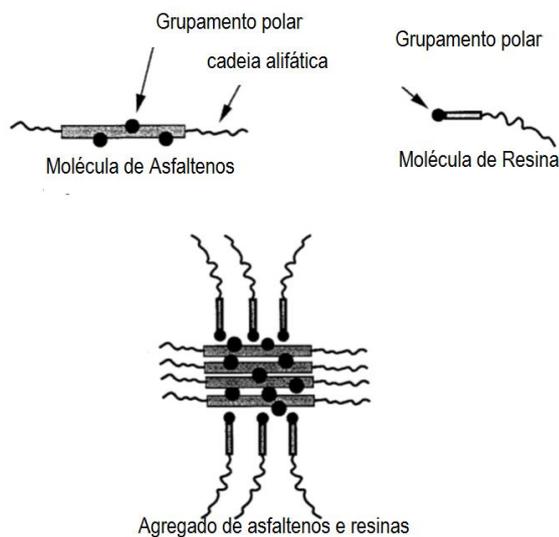


Figura 18 – Formação de agregados asfaltenos e resinas por afinidade química. (Mc Lean, modificada, 1997).

No estudo de Gentili et al (2004), apresentou-se a obtenção de um novo aditivo químico de base polimérica, e sua avaliação como modificador da cristalização de parafinas de petróleo. O estudo com diferentes técnicas permitiu avaliar a temperatura na qual os cristais de parafinas são formados, que recebe o nome de “Temperatura Inicial de

Aparecimento dos Cristais” (TIAC – ‘Wax Appearance Temperature’), conforme a tabela 4. Ensaios reológicos, calorimétricos, cromatográficos e de microscopia óptica e eletrônica de varredura evidenciaram a cristalização de parafinas.

Tabela 4- Determinação da TIAC (Gentili et al, 2004).

Sistema-modelo aditivado	TIAC (± 1 °C)	ΔH_c (1 J/g)
Puro	34,3	16,9
DG 1	34,9	16,2
DG 2	34,9	16,6
DG 3	35,0	16,9

É possível determinar que a temperatura classificada como TIAC esteja em torno de 34°C.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

Este capítulo descreve os materiais e métodos utilizados para preparação e análise da amostra de CAP 30/45. Primeiramente é descrito o procedimento de preparo da amostra de CAP para análises por AFM, Microscopia ótica e DSC. Em seguida o procedimento de separação das frações maltênicas e asfáltênicas e determinação do teor de asfaltenos. As frações separadas foram submetidas às mesmas técnicas de análise de superfícies.

3.1. Preparo dos filmes

O estudo morfológico realizado nesse trabalho foi baseado na microscopia de força atômica (AFM), onde estruturas denominadas na literatura como “abelhas” encontradas nessa análise (Masson, *et al*, 2005) possuem composição desconhecida. As amostras de CAP foram levadas ao AFM para primeiramente ser feita sua análise. Nesse estudo foram encontradas como esperado estruturas denominadas de abelhas. A partir dessa observação partiu-se para a avaliação da influência dos solventes na composição desses “perfis de abelhas” (Loeber, *et al*, 1996). Primeiramente houve o ataque na superfície do filme de CAP com n-heptano, com o objetivo de solubilizar a fração maltênica e avaliar a interferência dessa solubilização na morfologia da “abelha”. Em seguida noutro filme de CAP puro o tolueno atacou a superfície também com o mesmo objetivo de avaliar possíveis modificações na estrutura da “abelha” e com isso possibilitar conclusões parciais a respeito da composição do perfil de abelha.

Materiais:

- CAP 30/45 - Origem da Amostra: REDUC
- Tolueno UV/HPLC Espectrocópico VETEC
- n-Heptano 95% UV/HPLC Espectrocópico VETEC

3.1.1. Spin Coating

O método de “spin-coating” esquematizado na Figura 19 resume-se em depositar gotas de uma solução sobre um substrato aquecido que apresenta um movimento de rotação. Ocorre a evaporação dos solventes mais voláteis no momento da deposição.

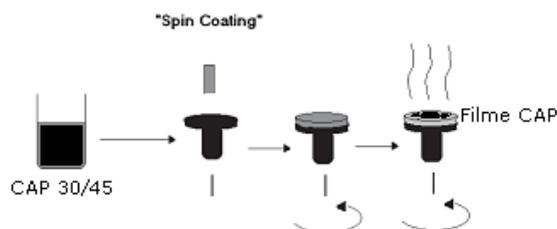


Figura 19- Esquema do processo de obtenção de filmes por “spin-coating”

As amostras de asfalto foram preparadas através dessa técnica que possibilita o controle da espessura. Outros fatores que podem determinar a espessura dos filmes são: concentração dos reagentes, velocidade de deposição, solvente e umidade atmosférica.

As amostras do CAP 30/45 foram preparadas seguindo as seguintes etapas descritas por Moraes *et al* (2009) e explicadas a seguir:

Cerca de 5 g de CAP são aquecidas em placa de aquecimento até atingir cerca de 170°C. O filme de CAP é obtido pelo método de “spin-coating”, o qual se resume em depositar gotas do asfalto líquido pelo aquecimento sobre um substrato aquecido (placa de vidro) que apresenta um movimento de rotação, espalhando o asfalto. Ocorre a evaporação dos solventes mais voláteis no momento da deposição.

Os filmes de asfalto obtidos são resfriados a temperatura ambiente e acondicionado em um dessecador com temperatura e umidade controladas (25°C, 50%) por no mínimo 24 horas para posteriores análises morfológicas. A espessura média dos filmes é de aproximadamente 1 mm de espessura de ligante.

Para o estudo da influência dos solventes na morfologia das “abelhas” o filme de CAP pronto é atacado com 200 µL de tolueno, para solubilizar a fração asfáltica e para

solubilização da fração maltênica o filme de CAP puro é atacado com 200 μL de n-heptano. Os filmes de CAP puro são levados ao spincoating para que assim ocorra o ataque (“spike”) com esses solventes.

3.2. Separação das frações do Cimento Asfáltico de Petróleo

É de importância significativa o processo de separação de maltenos e asfaltenos e a posterior determinação do teor destas frações na amostra de asfalto que será estudada.

Para que esta separação seja feita, a amostra é submetida primeiramente a refluxo com n-heptano, que como foi citado, é um solvente capaz de solubilizar somente a fração maltênica. A fração de asfaleno é então precipitada e através de uma filtração à vácuo é separada dos maltenos. Usa-se tolueno para solubilizar o asfaleno precipitado.

Os solventes são evaporados com o uso de um evaporador rotatório. E sendo assim é possível obter o teor de cada uma das frações asfálticas.

É importante destacar que os asfaltenos em conjunto com as resinas constituem a fase dispersa dos óleos brutos, enquanto que os maltenos (saturados e aromáticos) constituem a fase contínua. A precipitação dos asfaltenos depende da estabilidade destes complexos sistemas coloidais. Na Figura 20 segue uma seqüência esquemática da forma como ocorre a precipitação dos asfaltenos devido a introdução de um solvente no meio (Belon *et al*, 2007).

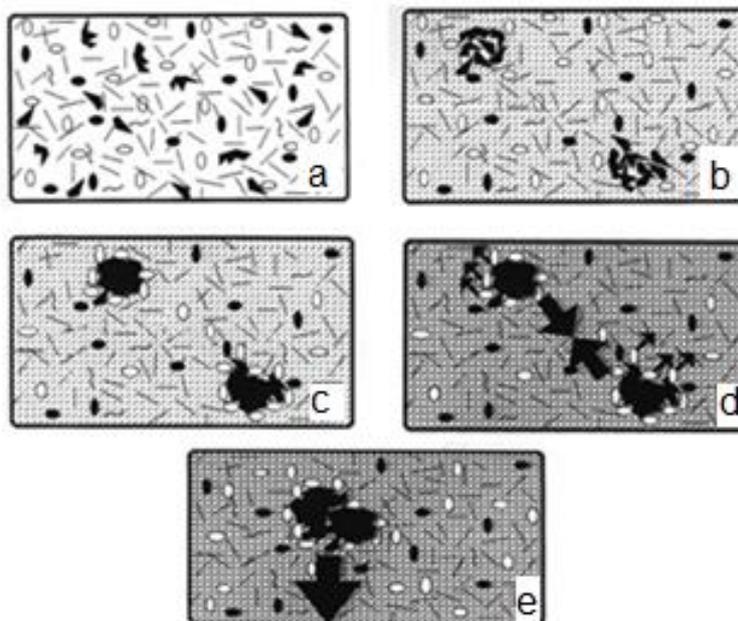


Figura 20 – Esquema de flocculação e deposição dos asfaltenos (a) estrutura micelar (b) adição do solvente (c) início da flocculação dos asfaltenos (d) compactação (e) precipitação dos asfaltenos (adaptada de Belon et al, 2007).

Segundo Duyck *et al*, (2006), para que esta separação seja feita, cerca de 4 gramas da amostra de CAP 30/45 é submetida primeiramente a refluxo com 120 mL n-heptano, durante 1 hora a 95°C. Como já citado, o n-heptano é um solvente capaz de solubilizar somente a fração maltênica. O heptano contendo a fração maltênica, foi separado dos asfaltenos por meio de uma filtração à vácuo (Figura 21), utilizando uma membrana de éster celulose, 45 mm de diâmetro e porosidade equivalente a 0,45 µm. Os asfaltenos se precipitam e ficam retidos no filtro. Usa-se tolueno para solubilizar o asfalto precipitado. As soluções, cada qual com a fração específica, são levadas ao evaporador rotatório como visto na Figura 22 onde o solvente é evaporado restando somente as frações para análises posteriores.

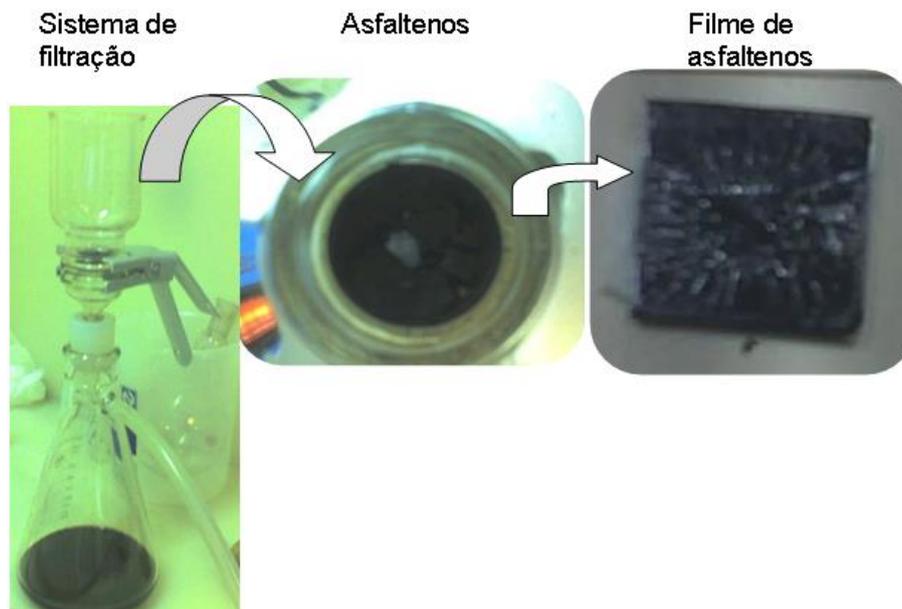


Figura 21 – Sistema de Filtração utilizado para separar os asfaltenos precipitados da solução de n-heptano e maltenos.



Figura 22 - Evaporador Rotatório utilizado no procedimento de separação

Para o estudo das morfologias dos asfaltenos e maltenos, após o procedimento de separação das frações, os filmes são preparados por “casting”, onde as frações são vertidas na placa de vidro e o solvente residual é evaporado.

É possível também verificar o teor de asfalto na amostra de CAP 30/45 e assim compará-lo como resultado do ensaio SARA realizado pela PETROBRAS. Como descrito, o método SARA tem como objetivo padronizar as ações analíticas para

determinação semiquantitativa de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) por cromatografia em camada fina e detecção por ionização de chama.

A tabela 5 apresenta a composição química típica SARA de asfaltos usados para fins rodoviários. (Liberatori, 2006):

Tabela 5 – Composição Química Típica de um Asfalto. (Liberatori, 2006):

FRAÇÃO	TEOR E PESO MOLEC. MÉDIO	NATUREZA QUÍMICA
Saturados	5 a 20% - 200 a 5000	Apolar
Aromáticos	40 a 65% - 200 a 3000	Apolar
Resinas	15 a 30% - 500 a 50000	Aromáticos polares
Asfaltenos	5 a 25% - 10^3 a 10^5	Poliaromáticos polares

Na tabela 6 tem-se o resultado do SARA fornecido pela PETROBRAS para a amostra deste estudo. É possível perceber que para o CAP 30/45 o teor de asfaltenos está em torno de 11%.

Tabela 6 – SARA CAP 30/45 - REDUC – CENPES / PETROBRAS.

Origem	CAP 30/45
Nº da amostra	755/02
ENSAIOS	5%
Teor de asfaltenos, %p/p	-
Teor de enxofre, %p/p	-
Carbono aromático, %	-
Fracionamento químico, %	
Saturados	2,5
Aromáticos	42,6
Resinas	44,4
Asfaltenos	10,5
Teor de parafinas	-
Teor de metais V/Ni/Fe, ppm	-
Viscosidade a 60°C, P	3814
Penetração a 25°C, 100g, 5s, dmm	35
IST	- 1,5

No procedimento de separação utilizado no presente trabalho também foi possível verificar o teor de asfaltenos presente na amostra de CAP 30/45. A determinação é feita após a evaporação do tolueno, da mistura tolueno e asfalto, que ocorre no evaporador rotatório. Após este procedimento, a fração asfaltenica é pesada e assim é possível determinar o teor de asfalto na amostra analisada. O teor encontrado para amostra em questão, foi de 13%, valor este que possui uma diferença percentual em torno de 19%, em comparação com o SARA obtido pelo CENPES.

3.3 Preparo dos filmes de CAP modificados por suas Frações Fundamentais - Misturas das frações fundamentais ao CAP 30/45: Asfaltenos, Maltenos e Parafinas.

Para fundamentar um estudo baseado na morfologia superficial do CAP, foi proposta a motivação da presente tese de doutorado, no sentido de qualificar as morfologias observadas em função das frações fundamentais que constituem o asfalto: maltenos, asfaltenos e resinas. Assim, o CAP 30/45 em estudo foi modificado com as frações fundamentais de modo a acompanhar o impacto da morfologia superficial desses filmes e dessa forma caracterizar as regiões observadas no AFM e correlacioná-las com as frações fundamentais em estudo.

Para estudar características e influências das frações fundamentais no sistema coloidal foram feitas Misturas de CAP com asfaltenos e maltenos (obtidos pelo processo de separação acima demonstrado) e parafinas macrocristalinas e microcristalinas (cedidas pelo CENPES).

A metodologia consiste em variar teores destas frações, adicionando as mesmas ao CAP no estado físico líquido que é atingido por aquecimento, submetendo a mistura a agitação em misturador automático, em 380rpm, por 30 minutos, tempo este obtido por estudos previamente realizados para avaliar a melhor dispersão.

Cerca de 5 g de CAP puro são aquecidas em placa de aquecimento até atingir cerca de 170°C, então são adicionadas proporções de asfaltenos, maltenos ou parafinas para reproduzir as modificações para estudo, 3% ou 6%, como mostrado na Figura 19. O teor de 6% m/m foi estabelecido, devido aos estudos contidos na literatura, nos quais a perturbação do sistema coloidal do cimento asfáltico de petróleo ocorrem a partir deste teor, para a mistura entre polímeros e o CAP. Por este motivo, utilizou-se, na presente tese o teor de 6% m/m. A mistura fica sob rotação de 380 rpm por 30 minutos para homogeneização, conforme Figura 23. O filme de CAP modificado com as frações fundamentais é obtido pelo método de “spin-coating”, o qual se resume em depositar gotas da solução inicial do asfalto sobre um substrato aquecido (placa de vidro) que apresenta um movimento de rotação, espalhando a mistura, tal qual o filme de CAP puro. Ocorre a evaporação dos solventes mais voláteis no momento da deposição. A amostra é colocada em dessecador e a análise morfológica feita no AFM acontece em 24 horas.



Figura 23 – Mistura das frações fundamentais e CAP 30/45 realizada nas dependências do PEMM/COPPE/UFRJ.

A Figura 24 apresenta uma foto do filme como preparado da mistura 1 - CAP + Asfaltenos obtidos pelo solvente Heptol, que é uma mistura de Heptano e Tolueno na proporção de 40% v/v de tolueno. Os asfaltenos obtidos são opacos, granulares. A mistura 1 ficou homogênea e foi acondicionada a temperatura ambiente. A aparência dos asfaltenos obtidos por este método é reticulada e porosa, muito provavelmente pelo excesso de resina que não foi completamente separada dos asfaltenos.

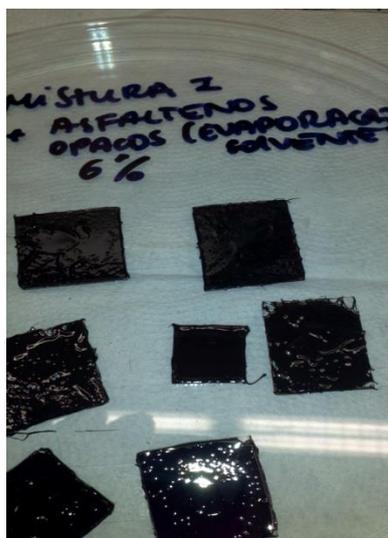


Figura 24- Placas de vidro recobertas com Mistura 1 para posterior análise no AFM.

Na Figura 25 são apresentadas as fotos da mistura 2 -CAP + asfaltenos fracionados dos resíduos à vácuo (brilhantes e laminas)



Figura 25 – Placas de vidro recobertas com Mistura 2 para posterior análise no AFM.

A Figura 26 consiste na Mistura 3 que é uma mistura de CAP+ maltenos. Estas amostras foram produzidas com o objetivo de avaliar o impacto de adição de mais matriz na dispersão coloidal, Figura 27.



Figura 26 – Maltenos (óleo) sendo adicionado ao CAP 30/45 para posterior mistura realizada nas dependências do PEMM/COPPE/UFRJ.



Figura 27 – Placas de vidro recobertas com Mistura 3 para posterior análise no AFM.

Na Figura 28 tem-se a Mistura 4, que consiste numa mistura de CAP + asfaltenos 3% precipitados, com o objetivo de avaliar se uma pequena %m/m é o suficiente para desconstruir a estabilidade do sistema micelar.

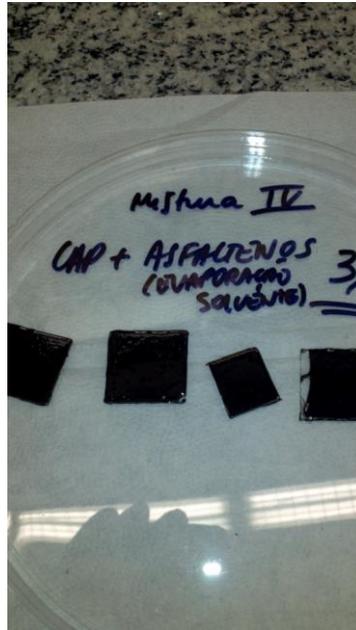


Figura 28 – Placas de vidro recobertas com Mistura 4 para posterior análise no AFM.

3.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Um esquema de um microscópio de força atômica está apresentado na Figura 29. Observa-se que um AFM contém:

- Ponteira para analisar a superfície da amostra com alguns microns de comprimento e de diâmetro na ponta menor que 10nm;
- Haste com 100 a 200 microns de comprimento. Esta é defletida pelas forças entre a agulha e a amostra;
- Detector que mede a deflexão da haste enquanto ela se move sobre a superfície;
- Computador que gera um mapa da topografia da superfície pela deflexão da haste.

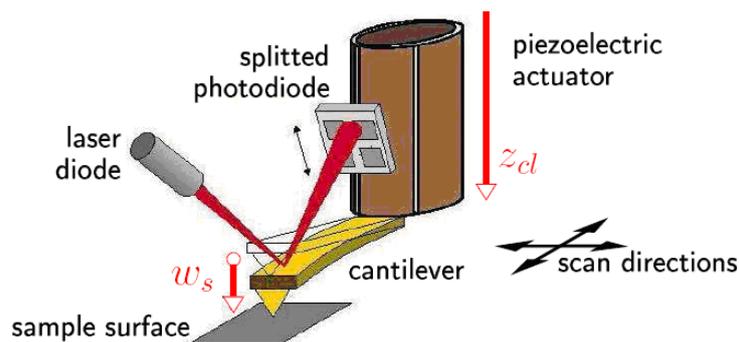


Figura 29 – Funcionamento do AFM.

Forças repulsivas e atrativas surgem entre os átomos da ponteira e da amostra. O gráfico apresentado na Figura 30 apresenta essas forças.

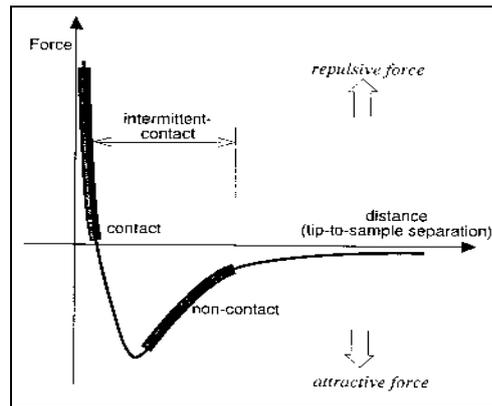


Figura 30 – Gráfico força x distância.

Devido à força entre a ponteira e a amostra, o microscópio pode ser operado em dois regimes de acordo com a distância entre ambas:

- O regime de contato: a ponteira se encontra a menos que alguns angstroms da superfície. Sua força é do tipo repulsiva entre a ponteira e a amostra resultando na haste do AFM uma deflexão, afastando-se da amostra.

- O regime de não-contato: a ponteira está a distâncias de dezenas a centenas de angstroms da superfície e a força entre a ponteira e a amostra é do tipo atrativa, com um envergamento na direção da amostra. A forma de deflexão sofrida pela haste nos diferentes modos de operação está apresentada na Figura 31.

O modo contato intermitente (a haste vibra nas frequências próximas à frequência de ressonância) a amplitude de vibração é mantida e é utilizado para contornar as limitações impostas pelo modo contato (quando por exemplo, a amostra é muito frágil e é suscetível de sofrer danos pela agulha). A comparação das imagens nos modos contato e intermitente mostra que as superfícies são menos modificadas no modo intermitente. No modo não contato, a ponteira vibra com baixa amplitude e sentindo somente as forças atrativas. Os três modos de operação estão mostrados esquematicamente na Figura 28.

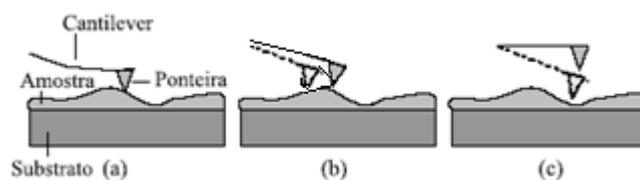


Figura 31– Representação esquemática dos modos de operação em AFM: (a) modo contato, (b) modo não-contato e (c) modo intermitente.

Nesta tese, para a análise em AFM foi utilizado o equipamento JPK (Nano Wizard AFM) e haste Veeco, modelo TAP150, com haste de frequência de ressonância de 119 a 158 KHz e constante de mola de 5 N/m.

As imagens dos filmes de asfalto puro, e das frações de asfaltenos e maltenos foram obtidas pelo modo contato intermitente à temperatura ambiente. Para a determinação do mapa de adesão após a obtenção da imagem, a agulha era afastada da amostra e o modo de contato ativado para a realização do mapa. O mapa consistiu em medidas de curvas de força por distância em imagens de 10x10 μm . As curvas foram obtidas em uma grade de 16 versus 16 pontos e a agulha foi aproximada do filme tocando-o no centro da cada célula.

Para o estudo do efeito da temperatura na morfologia dos filmes foi utilizado um dispositivo acoplado ao AFM que possui um controlador de temperatura permitindo fazer a leitura no microscópio e analisar a variação da estrutura morfológica do filme em função da variação da temperatura.

3.5. Medidas de Resistência à deformação e adesividade com AFM

Através de curvas de força por distância é possível obter as relações de interação entre a ponteira e a amostra. Neste tipo de análise a agulha é aproximada da amostra e as forças atrativas e repulsivas devidas à interação entre os átomos da ponteira e da amostra são medidas.

Há vários tipos de informação que podem ser obtidos da curva força-distância. Observando a Figura 32, no segmento ab, a amostra e a ponteira não estão em contato, mas a ponteira está se aproximando da amostra. Quando não há forças repulsivas ou atrativas de longo alcance, não há informação.

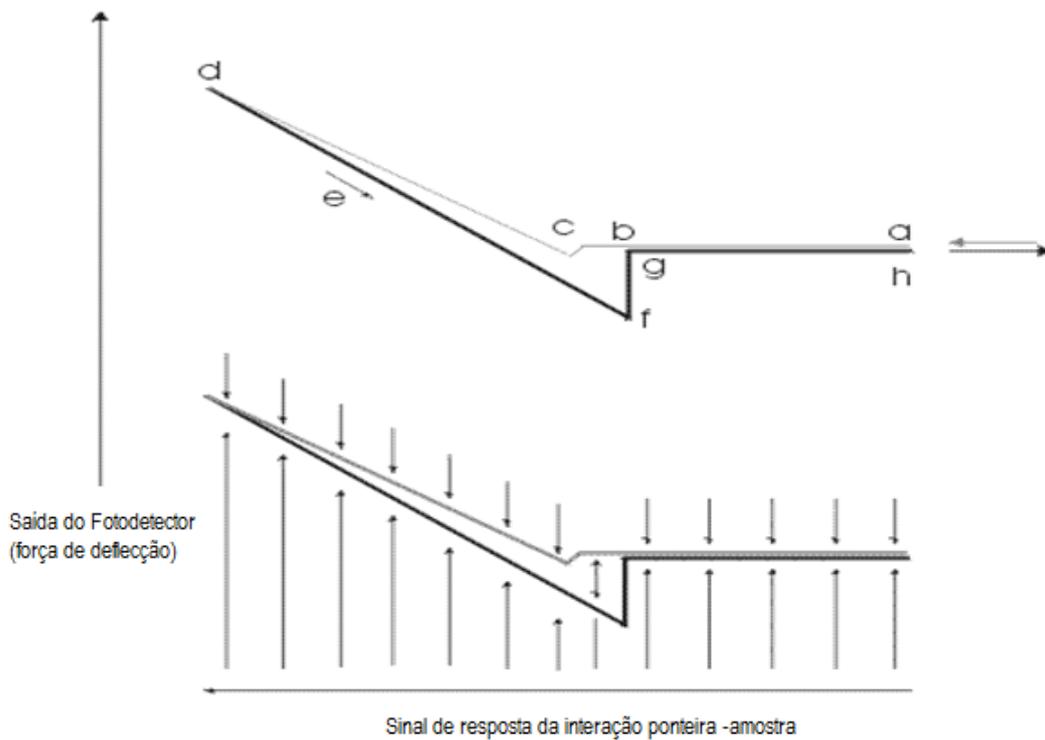


Figura 32 - Deflexão ideal da haste em função da sua posição vertical.

No caso do trecho bc tem-se o "mergulho ao contato" e é resultante da atração sentida pela haste (forças capilares, cargas elétricas e forças de van der Waals).

No trecho cd temos que a haste e/ou a amostra estão deformando-se em resposta à força repulsiva e a inclinação da curva pode ser utilizada para obter informação sobre a rigidez da superfície em estudo. O trecho ef registra o movimento da haste enquanto ela é defletida para baixo (representando, portanto, as forças de adesão) até que a força de restauração da mola se iguale à adesão.

O segmento fg mostra o salto da haste para fora da amostra pois a força adesiva é inferior à força exercida pela haste. No ponto f a força de adesão entre a ponteira e a amostra é máxima. Se a interação de adesão é viscosa, a ponteira não consegue deixar a superfície abruptamente e, portanto, irá produzir uma resposta mais gradual e arredondada. No segmento gh a ponteira não mais está em contato com a amostra e ambas estão se afastando. O segmento ad é definido como a primeira metade do ciclo da curva; o segmento dh é a segunda metade do ciclo da curva.

Fatores que modificam a curva:

- Temperatura, umidade relativa do ar
- Hidrofobicidade ou Hidrofilicidade da amostra
- Possibilidade de deformação plástica da amostra
- Atração entre a ponteira e a amostra

Dados que podem ser tirados da curva:

- Rigidez local
- Adesão local
- Módulo Elástico da superfície
- Deformação plástica

Durante um ensaio de curva de força por distância por microscopia de força atômica é possível medir a adesividade e a rigidez da superfície de uma amostra, analisando a força de interação sonda/superfície em função da distância. O salto da haste-ponteira quando a força excede as forças de adesão, representa o máximo da força de adesão entre a sonda e a superfície, fornecendo informações para o estudo de adesividade.

3.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Em 1964, um método denominado Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) conseguiu melhorar, consideravelmente a utilidade da técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA) em análise quantitativa. Esse sistema tem o propósito de medir a diferença de energia necessária para manter a amostra à mesma temperatura do cadinho de referência durante o aquecimento linear de ambas. Dessa forma mede a quantidade de energia envolvida nos processos físicos ou químicos de uma amostra que é submetida a um programa de temperatura controlada juntamente com um material de referência termicamente inerte

Foi utilizado um DSC da marca Perkin Elmer, modelo DSC 8000, equipamento este localizado no laboratório de multiusuário de Caracterização do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, UFRJ. Cerca de 5 mg de cimento asfáltico de petróleo foi utilizado para realizar o procedimento.

O DSC quantifica a diferença de energia necessária para manter tanto a amostra como os materiais de referência à mesma temperatura. O DSC permite o estudo de processos que envolvem troca de calor, os quais podem ser endotérmicos ou exotérmicos sendo estes avaliados pela curva obtida pelo equipamento. O DSC mede fenômenos físicos, como: transição vítrea, cristalização, sublimação, capacidade calorífica e fenômenos químicos, como: combustão e polimerização.

3.7. Ponto de Fusão das Parafinas

O Ponto de Fusão (PF) de uma substância é o intervalo de temperatura no qual a fase sólida passa para líquida sob pressão de uma atmosfera. Em uma substância pura, a mudança de estado sólido para líquido é bem definida (em torno de $0,5^{\circ}\text{C}$). Por isto, o Ponto de Fusão (PF) é uma constante muito utilizada na identificação dos sólidos. Além disso, o PF se altera sensivelmente pela presença de impurezas, sendo então uma constante valiosa na determinação do critério de pureza para um composto orgânico. Por isso nenhuma outra constante física dos sólidos é tão utilizada como o Ponto de Fusão.

O procedimento experimental mais utilizado para determinar o PF de um sólido consiste em aquecer uma pequena quantidade (cerca de 1 mg) da substancia, num capilar ligado a um termômetro que está imerso em um banho de liquido adequado e determinar a faixa de temperatura em que a fusão começa e se completa.

Este procedimento é recomendado porque é um procedimento simples, de baixo custo e que satisfaz cientificamente a obtenção desses valores. Utiliza-se um tubo de Thiele, Figura 33, que assegura correntes de convecção para um aquecimento uniforme. Para os banhos o importante é que sejam utilizados líquidos estáveis como glicerina, óleo de silicone, etc. A amostra sólida deve estar seca e finamente dividida.

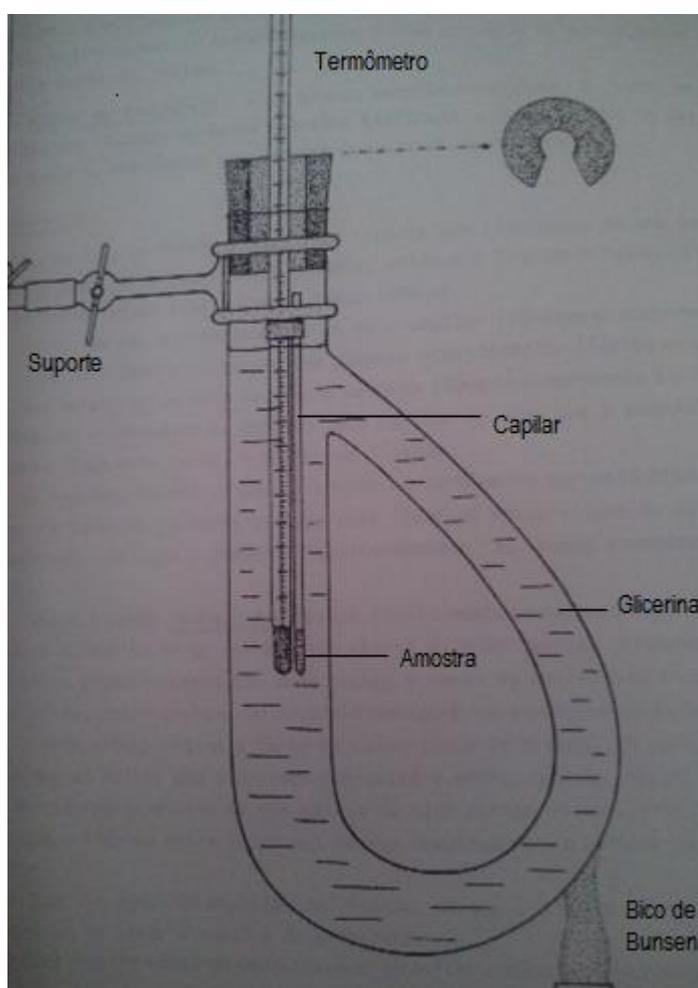


Figura 33 – Esquema de determinação de Ponto de Fusão utilizando Tubo de Thiele.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1. Separação dos maltenos e asfaltenos

As extrações das frações foram feitas seguindo normas técnicas específicas para estes procedimentos. Na Figura 34 tem-se um esquema simplificado do método IP -143 modificado de quantificação do teor de asfaltenos em amostras de resíduo de vácuo. O fluxograma em questão representa o processo de separação por ação de solventes das frações fundamentais do CAP.

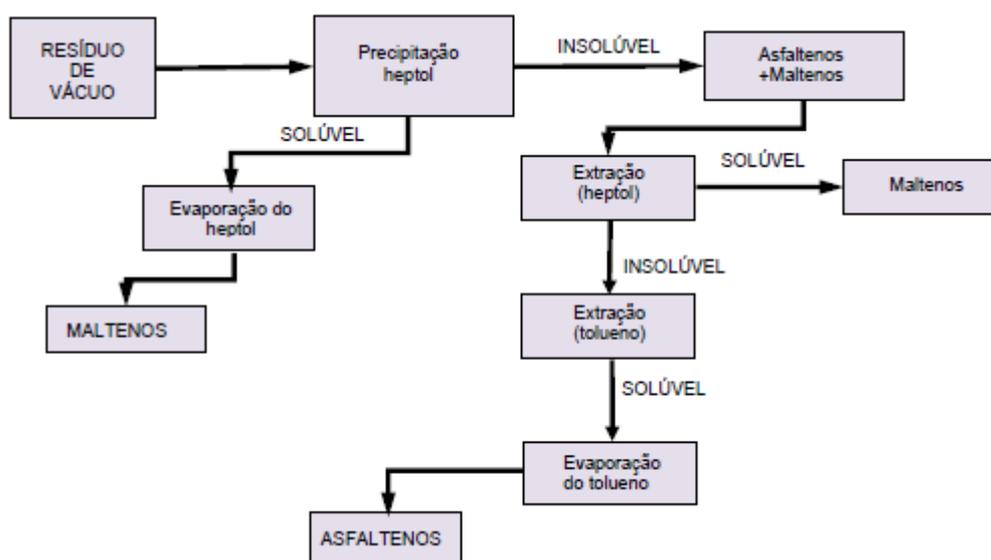


Figura 34 – Fluxograma de separação das frações fundamentais por ação de solventes (Institute of petroleum, 1985-adaptada).

O procedimento de obtenção dos maltenos e asfaltenos obtidos por sucessivas extrações por solventes, como descrito por Duyck, no qual a amostra de CAP 30/45 é submetida primeiramente a refluxo com n-heptano, e separado por meio de uma filtração à vácuo dos asfaltenos, que por precipitação ficam retidos no filtro e dessa forma usa-se tolueno para solubiliza-los. Cada fração específica é levada ao evaporador rotatório, onde o solvente é evaporado restando somente a fração específica solúvel para cada solvente. Quando a solução asfaltenos em tolueno é levada ao evaporador rotatório, são obtidos asfaltenos com uma aparência “brilhosa”, em forma de pequenas lâminas, conforme Figura 35.

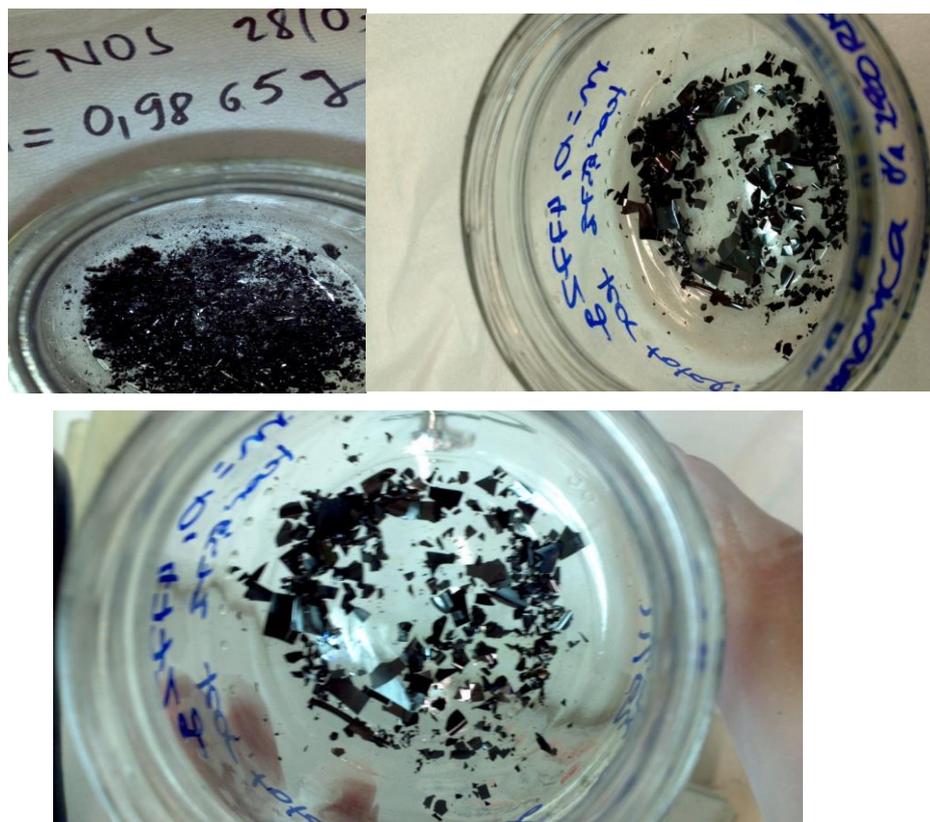


Figura 35 – Asfaltenos obtidos por sucessivas extrações por solventes e submetido à extração de solvente por evaporador rotatório. Asfaltenos com aparência “brilhosa” e em laminas. Realizada nas dependências do PEMM/COPPE/UFRJ.

Outro tipo de asfalto foi obtido por extração com um solvente denominado Heptol, que é composto de 40% v/v de tolueno em heptano. Os asfaltenos obtidos por heptol (heptano + tolueno) tem aparência opaca e granular, conforme Figura 36.

Com o comportamento de solubilidade e propriedades químicas para os asfaltenos e as sub-frações dos dois resíduos de vácuo conclui-se que os asfaltenos são completamente solúveis em soluções de heptol com percentagens de tolueno maiores a 40%.

O fracionamento dos asfaltenos considerados como sensíveis à técnica de fracionamento usada foi efetivo, obtendo frações com propriedades muito variadas, e que mostram diferentes tendências de associação.

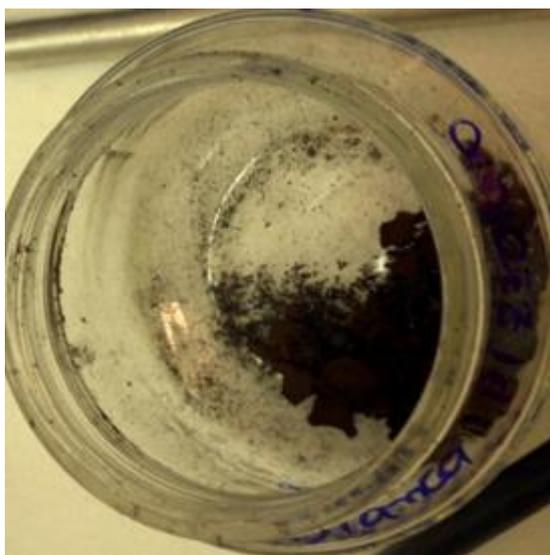


Figura 36 – Asfaltenos obtidos por extrações por solvente Heptol e submetido à extração de solvente por evaporador rotatório. Asfaltenos com aparência opaca e granular. Realizada nas dependências do PEMM/COPPE/UFRJ.

Nas extrações, o teor de asfaltenos estava em torno de 11%, o que permitiu conferir confiabilidade do procedimento, visto que o SARA cedido pela PETROBRAS fornecia o mesmo valor.

A diferença de aparência destes dois tipos de asfaltenos extraídos do CAP 30/45, está relacionada ao fato da relação de asfaltenos com as resinas. O processo de extração com tolueno resultou em asfaltenos cristalinos (brilhantes e em lâminas), pois havia pouca associação com as resinas. Já os asfaltenos extraídos pelo heptol, apresentaram aparência opaca, pois havia mais resinas associadas aos asfaltenos precipitados, gerando a aparência reticulada e granular.

Os maltenos foram obtidos por evaporação de solvente utilizando evaporador rotatório. Diferentemente da fração asfaltenica, que a temperatura ambiente é sólida, os maltenos são óleos à temperatura ambiente. Na Figura 37, tem-se a extração do solvente capaz de solubilizar os maltenos, o heptano, do óleo.



Figura 37 – Separação do solvente heptano dos maltenos realizada nas instalações do PEMM/COPPE/UFRJ.

Como já discutido, a determinação do teor de asfaltenos e maltenos nas amostras permitem análises conclusivas no AFM, através das associações das estruturas observadas e as frações que constituem o CAP. Quantificar o teor de asfaltenos é muito importante, pois esta quantidade e as características dos asfaltenos influenciam nas propriedades físicas e reológicas das misturas, sendo os asfaltenos responsáveis pela viscosidade do ligante. O comportamento do asfalto depende se o mesmo é pobre em componentes leves e exibe maior teor de asfaltenos permitindo verificar a coagulação ou precipitação dos asfaltenos.

O método de separação foi eficiente e foi possível assim obter filmes constituídos apenas das frações fundamentais do CAP 30/45. Para obter o teor de asfaltenos na amostra

a determinação é feita após a evaporação do tolueno, da mistura tolueno e asfalto, que ocorre no evaporador rotatório. Após este procedimento, e posterior secagem completa dos asfaltos, a fração asfáltica é pesada e assim é possível determinar o teor de asfalto na amostra analisada.

4.2. Análises morfológicas dos filmes de CAP puro e filmes de CAP modificados com suas Frações Fundamentais

Para o estudo morfológico do filme de CAP foi utilizada a técnica de microscopia de força atômica (AFM), que tem como princípio básico fazer uma varredura no filme em questão utilizando um sistema de alinhamento com feixe de laser que incidindo sobre o cantilever e refletindo em um sensor de quatro quadrantes, fornece informação de posição para o sistema de realimentação e controle, que corrige a posição do cantilever de forma a manter o contato com a amostra, durante a varredura e permitir a obtenção da imagem.

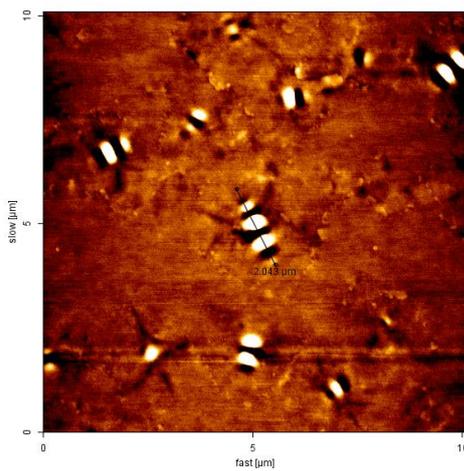
O estudo morfológico realizado nesse trabalho foi baseado na microscopia de força atômica (AFM) (Masson *et al*, 2005), onde estruturas denominadas na literatura como “abelhas” encontradas nessa análise possuem composição desconhecida.

Os filmes de CAP 30/45 puro foram levado ao AFM. Todas as imagens foram obtidas pelo modo de contato intermitente e a temperatura ambiente.

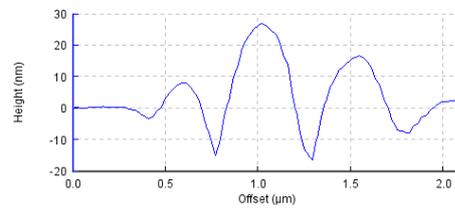
Na Figura 38 é possível perceber a estrutura dominante em forma de abelha. Foram obtidas imagens topográficas e de contraste de fase para cada filme analisado. No perfil de linhas, realizado sobre o bee central, são observadas as protuberâncias e depressões características da estrutura de abelha.

Imagens topográficas e imagens de contraste de fase das amostras CAP30/45 obtidas por AFM são apresentadas na Figura 36. Na imagem topográfica (Figura 36 a), as abelhas podem ser observadas. Na imagem de contraste de fase (Figura 36 b), é possível observar um contraste na matriz, onde os bees foram completamente rodeados por uma fase diferente, tal qual o sistema micelar teórico sugere. Um perfil de linha foi realizado em um bee e é observado que as abelhas apresentam protuberâncias e

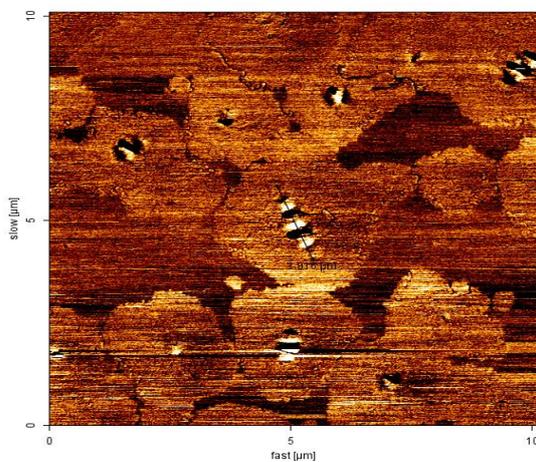
depressões (fig. 36 b, d, e). No perfil de linha obtido pela imagem de contraste de fase mostra em contrapartida, que pode haver mais do que uma fase na composição de abelha. Feito o mapa de curva de força foi possível definir que a mudança de fase oscilava entre fases mais suaves (mais claras) e as fases mais rígidas, que aparecem mais escuras na imagem de contraste de fase quando comparado com a matriz. Assim, foi possível definir regiões com maiores e menores resistências à deformação. Saliências apresentaram alturas típicas em torno de 10-30 nm, e as mesmas no contraste de fase estavam em torno de 60 graus para a abelha, confirmando a presença de mais do que uma fase, ou seja, regiões compostas por diferentes substâncias com propriedades distintas. Na Figura 36 f, no modo 3D a abelha têm o mesmo comportamento, independente do perfil de linha traçado, apresentando protuberancias e depressões, independentement dimensão e orientação do perfil de linha traçado.



(a)



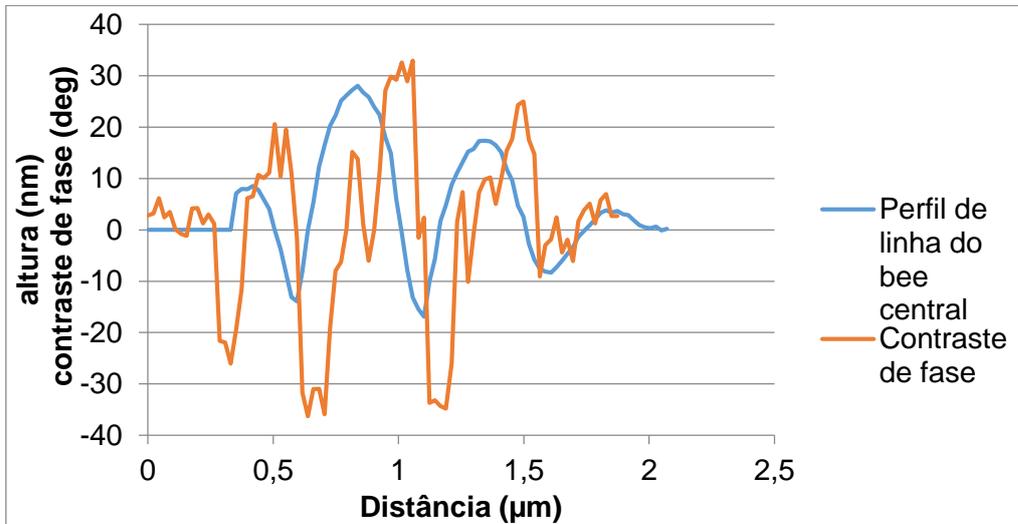
(b)



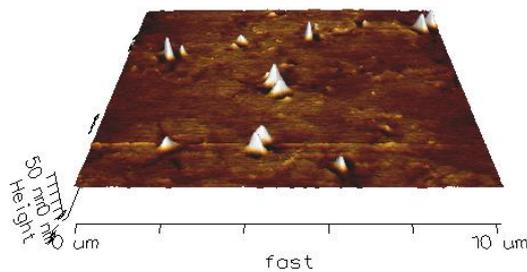
(c)



(d)



(e)



(f)

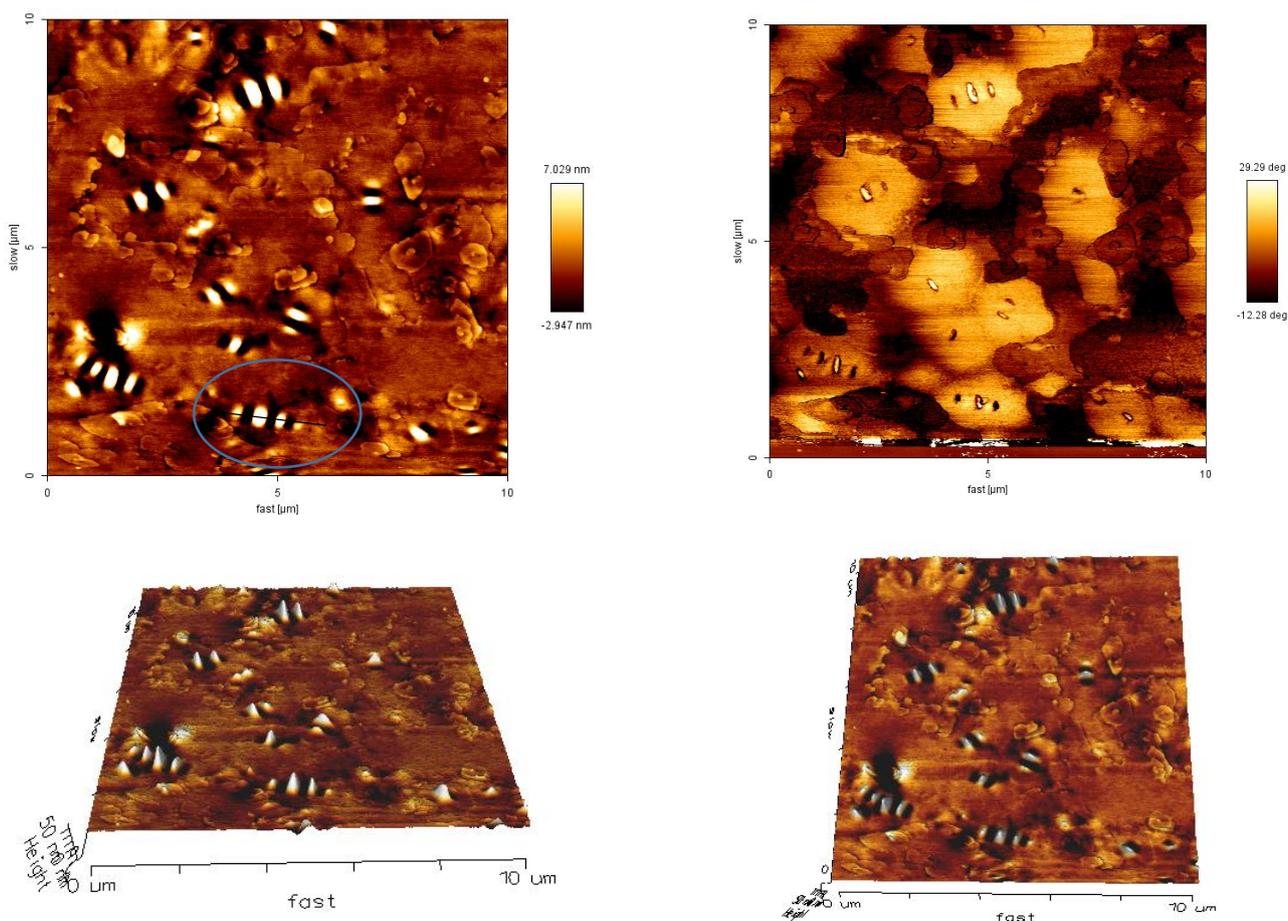
Figura 38 - (a) topografia filme CAP 30/45 (b) perfil de abelha da imagem topográfica (c) contraste de fase filme CAP 30/45 (d) perfil do contraste de fase (e) Sobreposição gráfica do perfil de linha do bee central destacado e o contraste de fase.

Através das análises de AFM foi possível observar a morfologia do modelo micelar do filme de CAP apresentado na Figura 9. A varredura foi feita em diversos pontos do filme e todos os filmes de CAP 30/45 foram testados para observar a presença de bees. Imagens características obtidas para esses filmes confirma o modelo micelar. Pode-se observar que a superfície do filme apresenta moléculas de asfalteno floculado dispersas na matriz de maltenos e devido ao teor de parafina formam-se micelas individuais dispostas na matriz maltênica. As micelas de asfaltenos têm um diâmetro médio de cerca de 4-16 nm, e é possível que se agreguem para formar estruturas de maior tamanho. Além disso, um contraste de fase pode ser observado. O contraste de fase da estrutura bee varia em menos de 10 graus, devido apenas aos efeitos topográficos.

É possível observar nas imagens AFM que saliências cuja altura está em torno de 30 nm e 200-400 nm de largura são semelhantes ao observado para as abelhas.

4.2.2. Misturas CAP modificadas pelas frações fundamentais por AFM

Para o estudo do impacto da morfologia do sistema micelar presente nos filmes de CAP 30/45, observados por AFM, foram feitas diferentes modificações do CAP puro por acréscimo de suas frações fundamentais (asfaltenos, maltenos e parafinas), denominadas misturas. A Mistura 1, como mostrado na Figura 39, consiste na mistura de CAP 3045 com adição de 6% de asfaltenos extraídos do próprio CAP utilizando heptol. A mistura final ficou homogênea e foi acondicionada a temperatura ambiente para análise no AFM.



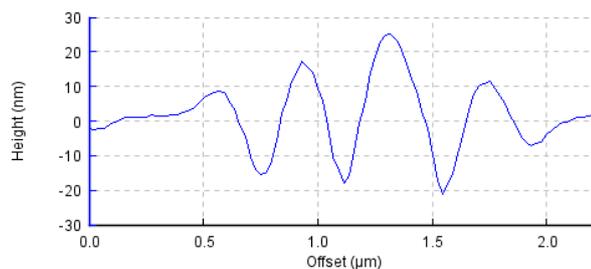
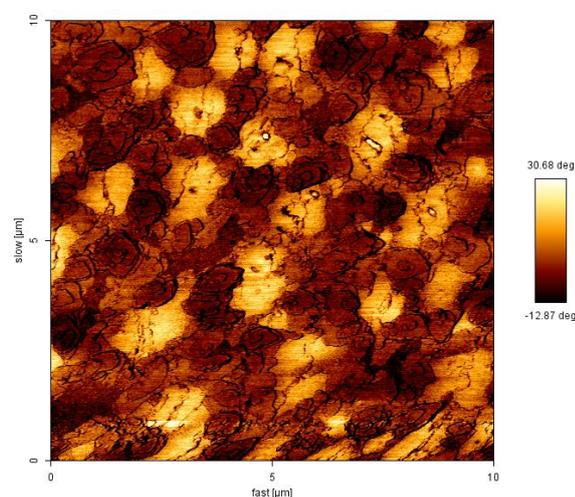
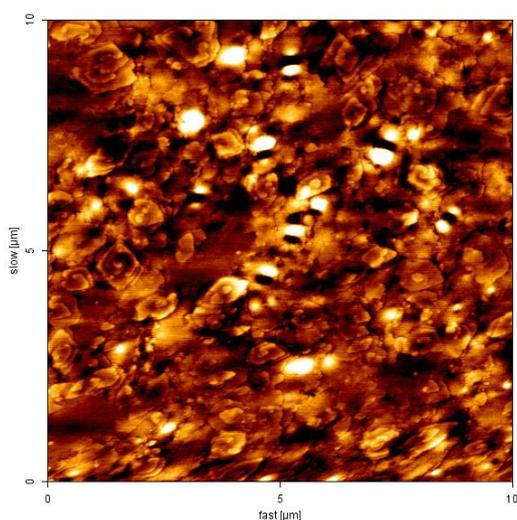


Figura 39 – Mistura 1 (CAP puro + 6% asfaltenos) – Topografia, Contraste de Fase, 3D, e Perfil de linha.

Na Mistura 1 os asfaltenos adicionados podem ter influenciado nas interações, pois se a constituição dos bees é basicamente asfaltenos e estes possuem relação direta com as parafinas cristalizadas, ocorreu um incremento dos bees, observado no perfil de linha. Ao redor da região clara do bee observada no contraste fase se encontram estruturas que floculam ao redor do bee. A distância entre os máximos das protuberâncias está em torno de 400 a 500 nm e a altura das saliências estão em torno de 45 nm, demonstrando que houve um incremento da fração asfaltênica na estrutura do bee.

A análise Mistura 2, mostrada na Figura 40, consiste de CAP 30/45 com adição de 6% de asfaltenos extraídos do próprio CAP pelo método de sucessivas extração por solventes, que possuem características de serem cristalinos, sendo lâminas “brilhosas”. A Mistura final ficou homogênea e foi acondicionada a temperatura ambiente para posterior análise no AFM.



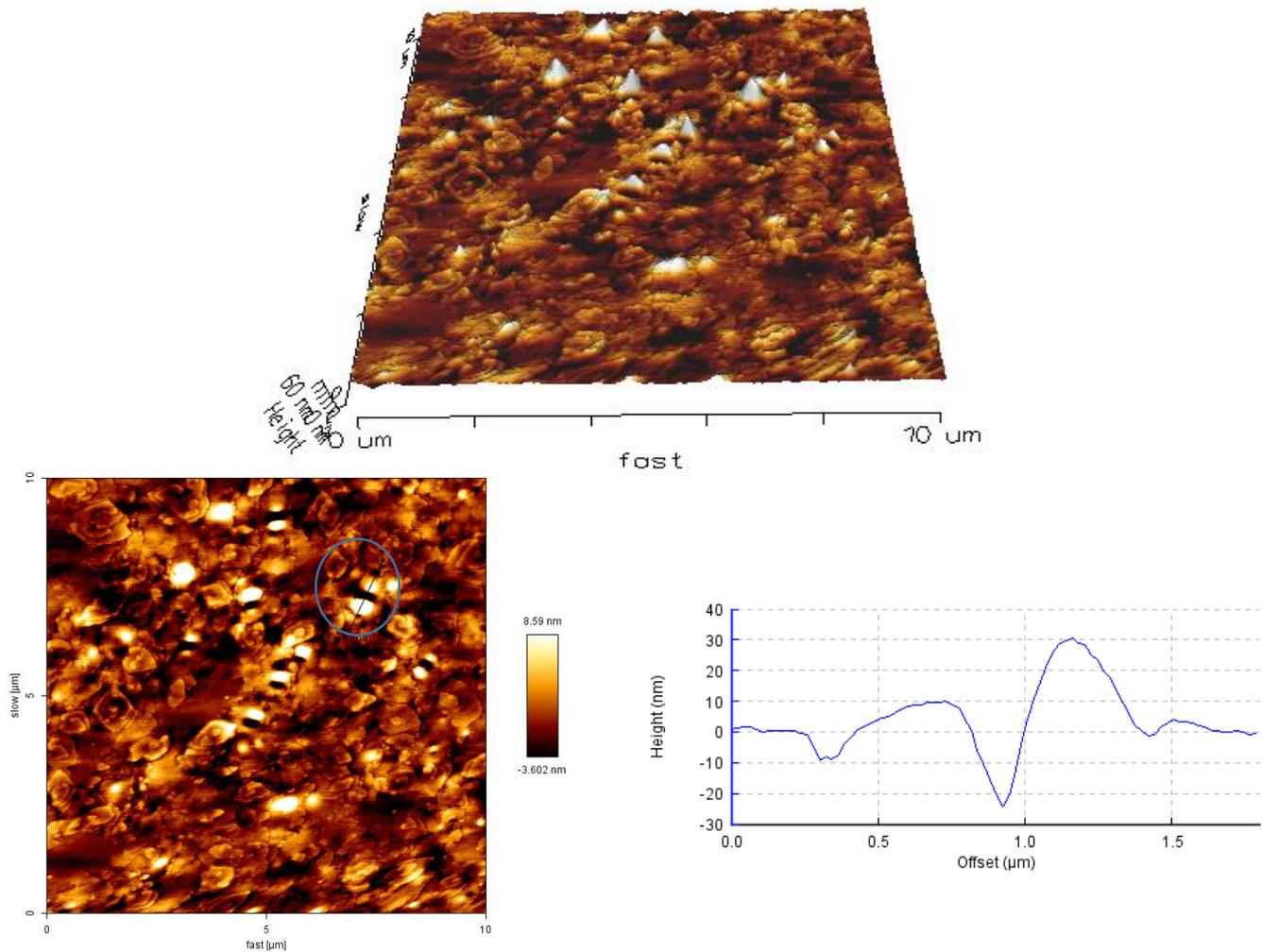


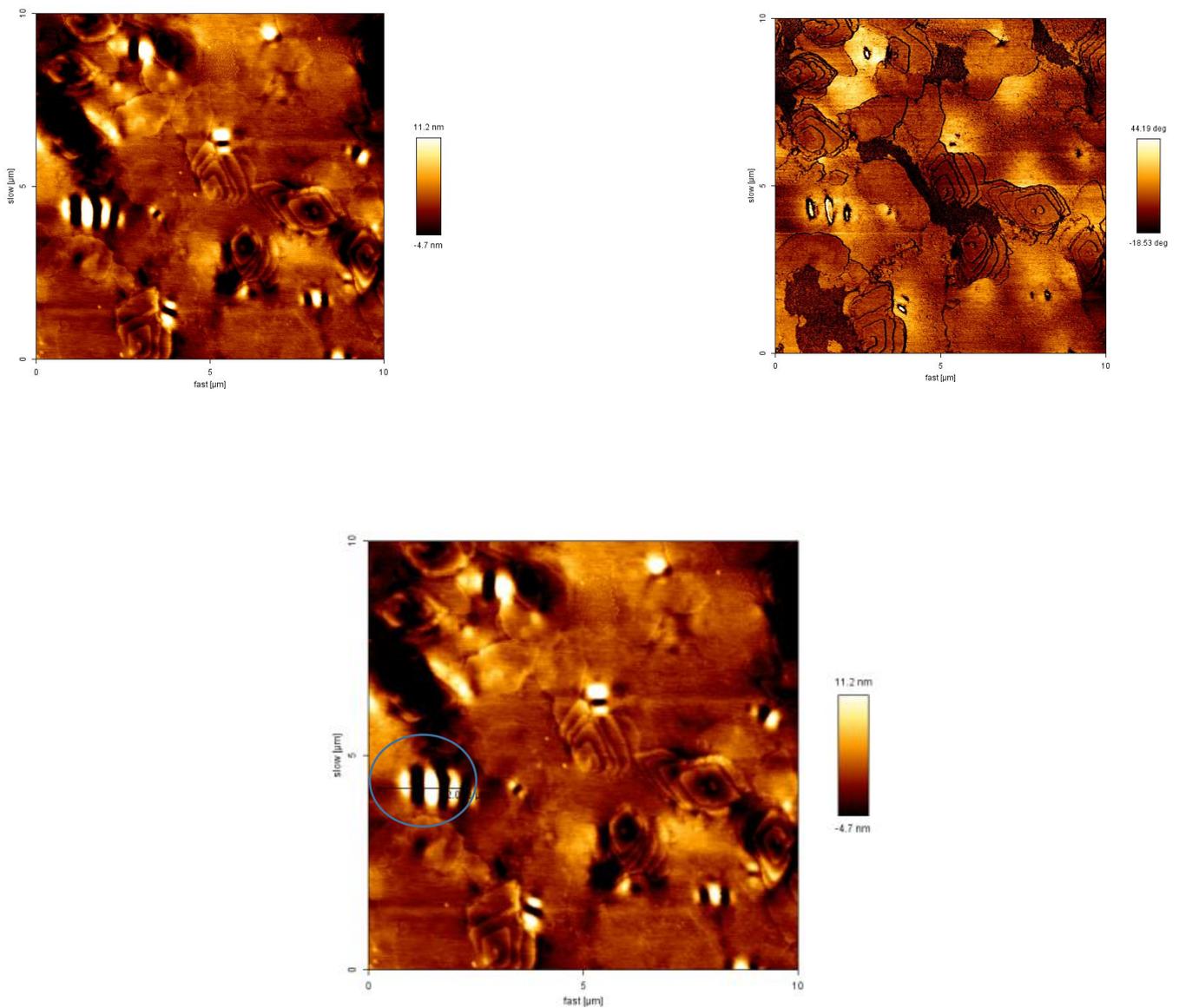
Figura 40 – Mistura 2(CAP puro + 6% asfaltenos) – Topografia, Contraste de Fase, 3D, e Perfil de linha.

Na Mistura 2, foi possível observar estruturas floculares que segregam para superfície do filme. Os “bees” encontram-se dispersos nestas estruturas que floculam, ao invés de estarem dispersos na matriz, e é possível observar estruturas brancas, sendo as mesmas consideradas as protuberâncias dos bees, como observado na imagem em 3D.

No contraste de fase, só é possível observar as estruturas floculadas, sendo os bees, pouco revelados. Os asfaltenos adicionados ocupam as regiões das protuberâncias dos bees, sendo a altura em torno de 55 nm, e influenciam no sistema coloidal uma vez que descompensam a relação resina - asfaltenos. A distancia entre os máximos das protuberancias está em torno de 400 a 500 nm o que também sugere um incremento da

fração asfáltica na estrutura de abelha, reduzindo a região da matriz referente aos maltenos.

A Mistura 3, como mostrado na Figura 41, consiste na mistura de CAP 3045 com adição de 6% de maltenos (extraídos do próprio CAP). Esta modificação tem como objetivo avaliar o impacto de adição de matriz na dispersão colidal. A Mistura final ficou homogênea e foi acondicionada a temperatura ambiente para posterior análise no AFM.



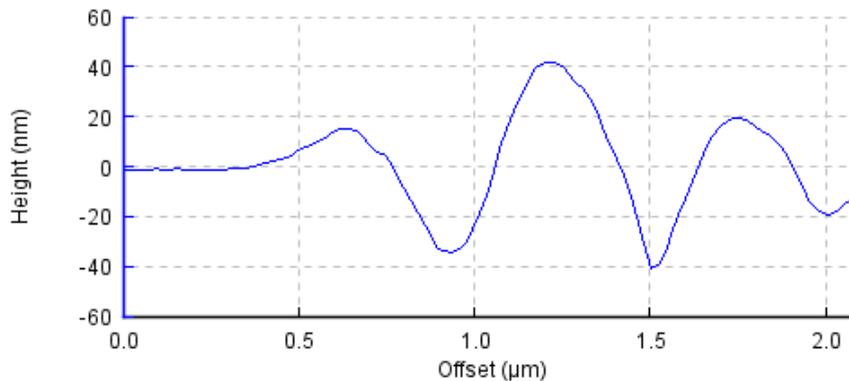
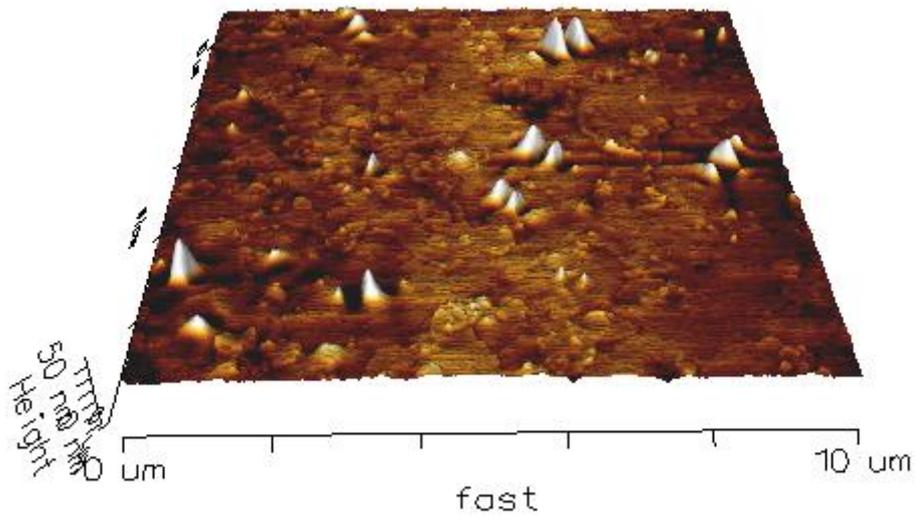
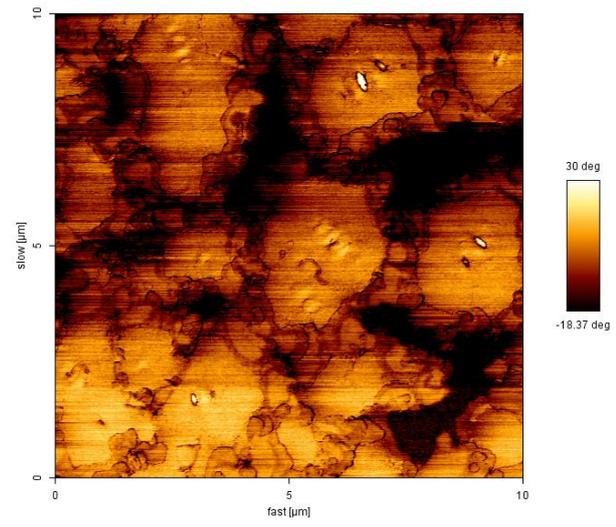
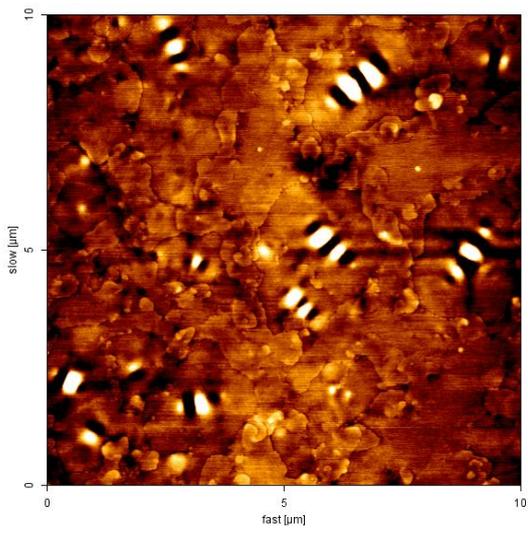


Figura 41 – Mistura 3 (CAP puro + 6% maltenos) – Topografia, Contraste de Fase, 3D, e Perfil de linha.

O objetivo desta amostra foi avaliar o impacto da adição de mais maltenos no sistema coloidal. Importante observar a rica matriz presente, ocorrendo a preservação do comportamento do perfil de linha conhecido para o bee. Nessa mistura, as alturas das protuberancias são em média de 35 nm, e a distância entre os máximos das saliências está em torno de 600 nm. Ocorreu a diminuição da altura das protuberâncias, uma vez que houve um aumento da matriz micelar e portanto uma diminuição das forças de interações que sustentam a estrutura do bee, sendo adequado observar um aumento na distância entre os maximos das saliências, devido a adição da fração maltênica, que é a matriz do sistema.

A adição de maltenos ao CAP influencia na temperatura de fusão do CAP, afetando desta forma o aquecimento convencional de cerca de 160°C para a confecção da mistura. Os maltenos são óleo e podem alterar a temperatura da mistura e por consequência pode ocorrer uma reorganização do sistema micelar, uma vez que ocorre o aumento do teor de matriz no sistema.

A Mistura 4, como apresentado na Figura 42, consiste na mistura de CAP 3045 com adição de 3% de asfaltenos (extraídos do próprio CAP) A Mistura final ficou homogênea e foi acondicionada a temperatura ambiente para posterior análise no AFM.



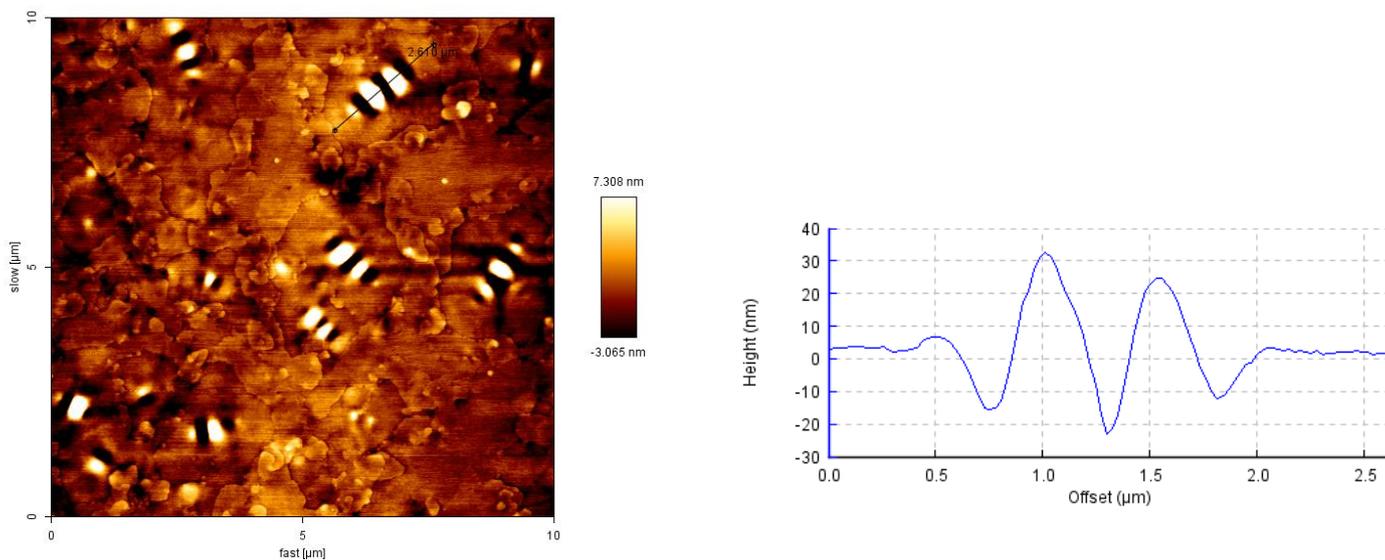


Figura 42 – Mistura 4 (CAP puro + 3% de asfaltenos) – Topografia, Contraste de Fase, 3D, e Perfil de linha.

O principal objetivo de realizar a mistura 4, foi de avaliar o impacto da mistura de pequenas frações ao CAP, no sentido que analisar a partir de qual teor ocorreria o impacto no sistema coloidal. Para isso, a modificação do CAP com 3% de asfaltenos teve uma resposta morfológica pelo AFM muito parecida com as misturas posteriores, nas quais o teor de modificação era de 6%.

Logo, para esta mistura, não ocorreu nenhuma modificação morfológica apreciável, o que indica que o valores inferiores a 6% não geram resultados conclusivos no ponto de vista morfológico.

4.3. Modificação com Parafinas

4.3.1. Constituição Química das Parafinas

Microcristalina e Macrocristalina

As parafinas encontradas no óleo cru podem ser de dois tipos: macrocristalina, microcristalina. As parafinas são compostas de uma mistura de hidrocarbonetos saturados de alto peso molecular sendo seus átomos de carbono organizados em cadeias abertas, utilizando apenas ligações simples, podendo ser cadeias normais ou ramificadas. O alto grau de refino a que são submetidas faz com que possuam cor branca e excelente estabilidade química. A classificação é feita com base no ponto de fusão.

A parafina pode promover a precipitação dos asfaltenos e destruir o sistema coloidal. Estes fenômenos podem estar relacionados a dois fatores: primeiro, ao fato de que o decréscimo da relação resinas/asfaltenos favorece a precipitação dos asfaltenos, e este fenômeno promove sérias complicações no processamento do asfalto. Pode ocorrer também o comprometimento da floculação dos asfaltenos pela presença das parafinas, ou seja, elas revestem os asfaltenos, tendo efeito dominante na cinética. Portanto, menores teores de resinas favorecem a formação de precipitados volumosos poucos solvatados, ou seja, é possível concluir que a razão resina/asfaltenos, compromete a estabilidade do sistema coloidal. Assim o estudo das parafinas tem um papel fundamental na compreensão do comportamento micelar do asfalto.

Parafina Macrocristalina

A parafina macrocristalina consiste de uma cadeia principal com algumas ou sem ramificações de 18 a 36 átomos de carbono. A temperatura de cristalização das parafinas é em torno de 60°C, e ela segrega à superfície do filme de CAP depois que o seu ponto de fusão é atingido, como pode ser observado segundo Pizzorno (2010). Segundo Lu et al, (2005) os cristais de parafina macrocristalinas se apresentam como discos planos e grandes ou como agulhas bem grossas. Na Figura 43, tem-se a aparência da parafina macrocristalina utilizada, cedida pelo CENPES/PETROBRAS. O ponto de fusão típico da parafina Macrocristalina se encontra em torno de 50°C.



Figura 43 – Amostra de parafina macrocristalina cedida pelo CENPES/ PETROBRAS, utilizada nesta tese.

Parafina Microcristalina

A parafina microcristalina é aquela que é principalmente obtida através do refino do petróleo. São denominados hidrocarbonetos naftênicos, cujas de cadeias possuem de 30 a 60 átomos de carbono. Estas cadeia possuem ramificações iso-alcanos e cicloparafinas, segundo Lu et al (2005). O número grande de átomos de carbono presente em sua cadeia faz com que durante o resfriamento os cristais de parafina microcristalina se apresentem como lâminas finas e pequenas. Possui alto peso molecular pois apresenta um grande número de ramificações e uma grande cadeia principal, é mais densa e mais viscosa que a parafina macrocristalina. Possui um ponto de fusão um pouco maior que a parafina macrocristalina, em torno de 56°C. Nas Figuras 43 e 44 podemos ver que o aspecto macroscópico dos dois tipos de parafina é diferente. A parafina macrocristalina é mais opaca que a parafina microcristalina.



Figura 44 – Amostra de parafina microcristalina cedida pelo CENPES utilizada nesta tese

As parafinas cedidas pelo CENPES/PETROBRAS e nomeadas como Microcristalina e Macrocristalina tiveram seus pontos de fusão determinados para posterior mistura ao CAP.

Pelo procedimento de determinação de Ponto de Fusão (PF) utilizando Tubo de Thiele, foi possível obter os seguintes valores para PF das parafinas utilizadas, mostrados na Tabela 7, compara os valores típicos e os experimentais.

Tabela 7 – Pontos de Fusão das Parafinas Macro e Microcristalinas.

Tipo de parafina	PF experimental (°C)	PF típico (literatura) (°C)
Microcristalina	55,6	55,8
Macrocristalina	48,6	49,9

Por AFM foi possível avaliar o impacto na morfologia do CAP após modificação com as parafinas estudadas. Foi utilizada a proporção 6% m/m de parafina Microcristalina ao CAP e 6% de parafina Macrocristalina no CAP.

Na Figura 45 é possível perceber que os filmes de CAP com adição de parafina microcristalina apresentaram dispersão da parafina em toda a superfície com aglomerados da ordem de 150 nm, ocorrendo diminuição da quantidade dos bees.

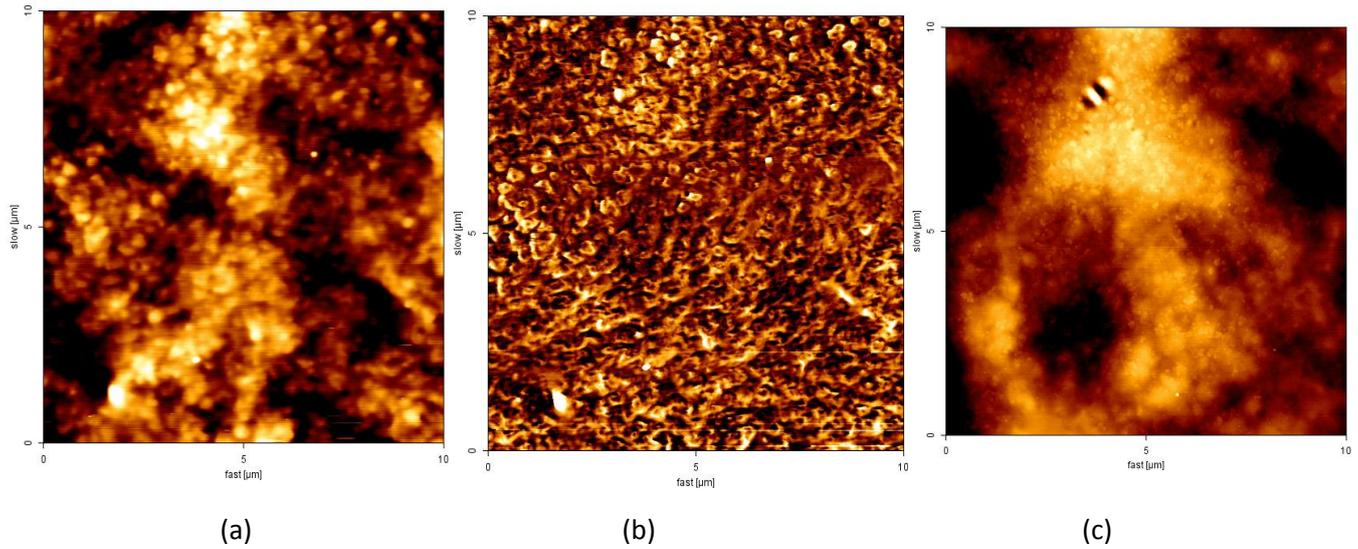


Figura 45 – CAP 3045 + PARAFINA MICRO. (a) Topografia (b) Contraste de fase (c) Topografia outra região do mesmo filme – presença de bee

Pela análise das imagens obtidas no AFM observou-se a segregação das parafinas à superfície dos filmes, comportamento este semelhante ao observado no estudo da influência do aquecimento na morfologia dos filmes do CAP.

Na análise de AFM para os filmes de CAP modificados com parafina macrocristalina foi possível notar a permanência dos bees com conformação diferente da original, nos quais se observa a dispersão da parafina na matriz e também a presença dos bees distorcidos em relação aos observados inicialmente, como pode ser visto na Figura 46.

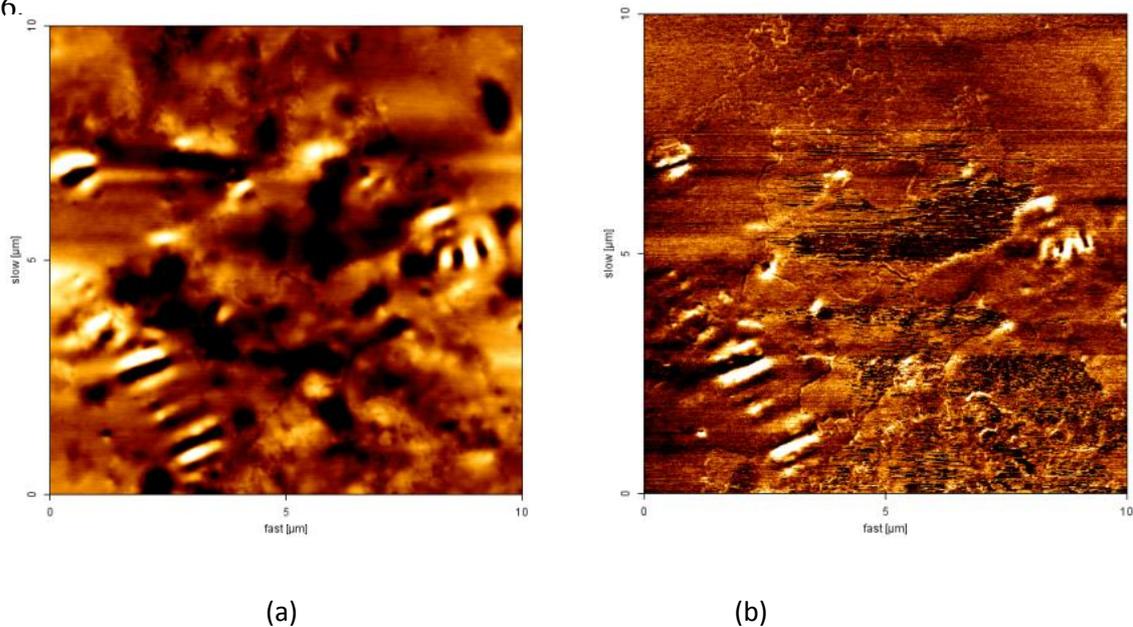
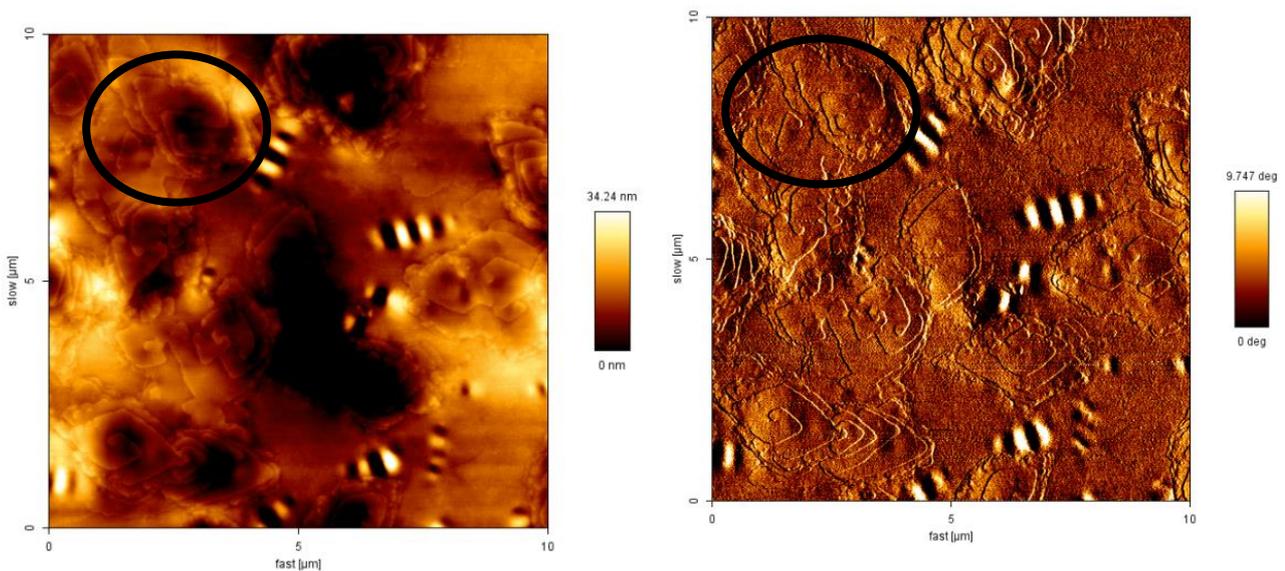


Figura 46 – CAP 3045 + PARAFINA MACRO. (a) topografia (b) contraste de fase

4.3.2. Estudo da Parafina – amostras de CAP 30/45 submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento

Com base nas referências da literatura foi possível admitir a morfologia dos cristais de parafina como sendo lamelares. Foi possível classificar as estruturas que segregam para a superfície dos filmes de CAP 30/45 desta tese, como sendo referentes as parafinas. Existem recursos nos quais através de medidas da altura entre os degraus e da largura das lamelas se torna possível caracterizar as estruturas de redes tridimensionais formadas.

Na amostra de CAP 30/45 que recebeu tratamento térmico observou-se a seguinte morfologia descrita na Figura 47, na qual é possível relacionar a aparência das estruturas lamelares observadas para o CAP 30/45 com a aparência das estruturas lamelares de parafina estudadas na literatura.



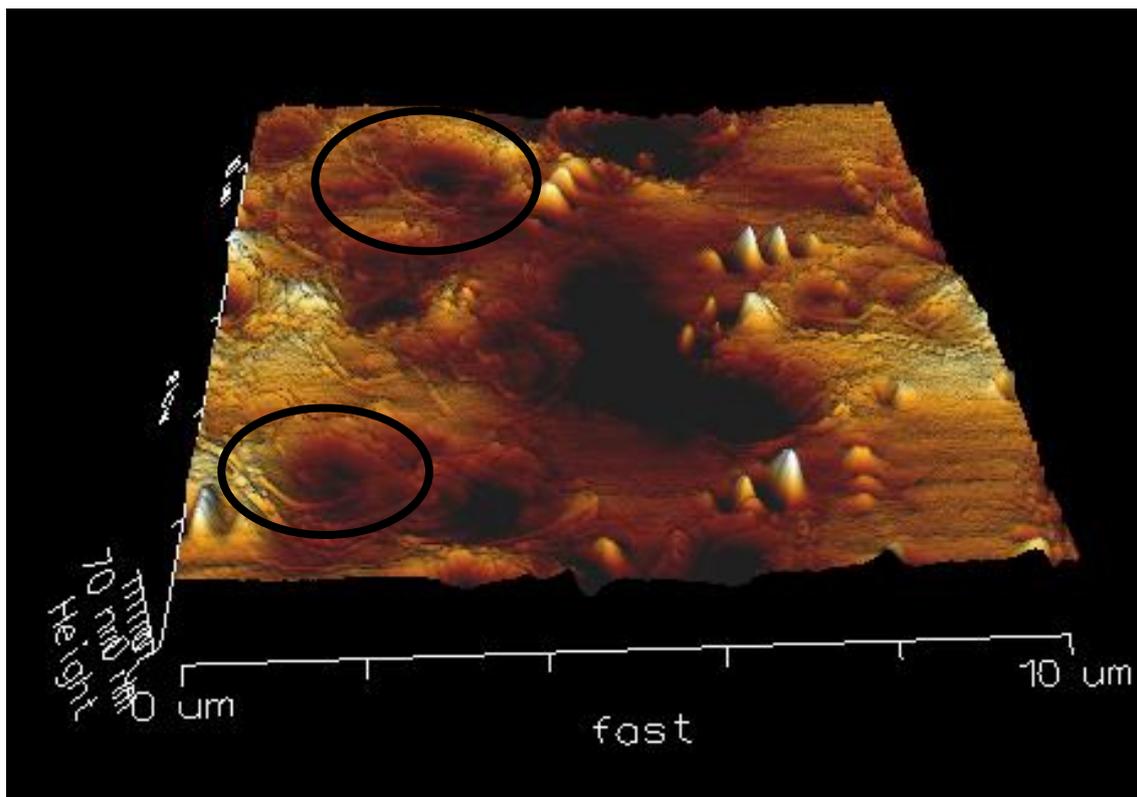


Figura 47 – a) Topografia CAP 30/45 após aquecimento e armazenamento por 24 horas a temperatura ambiente e umidade 50% b) Contraste de fase c) imagem topográfica em 3D.

Através da análise das distancias interlamelares (largura e degrau) foi possível obter dados comparativos com a literatura. Segundo a Figura 48, a largura da lamela é 1,255 μm , e na literatura (Dotto et al, (2006)) a média é de 1,0 μm , o que confere com a literatura. Da mesma forma o valor da altura do degrau obtida na literatura esse valor é de aproximadamente 5,0 nm enquanto que o valor experimental obtido no gráfico deste estudo foi de aproximadamente 6,0 nm, ou seja, na análise das imagens obtidas por AFM, foi possível observar a semelhança na morfologia da estrutura lamelar observada nos filmes de CAP quando comparada à literatura referente aos estudos da parafina.

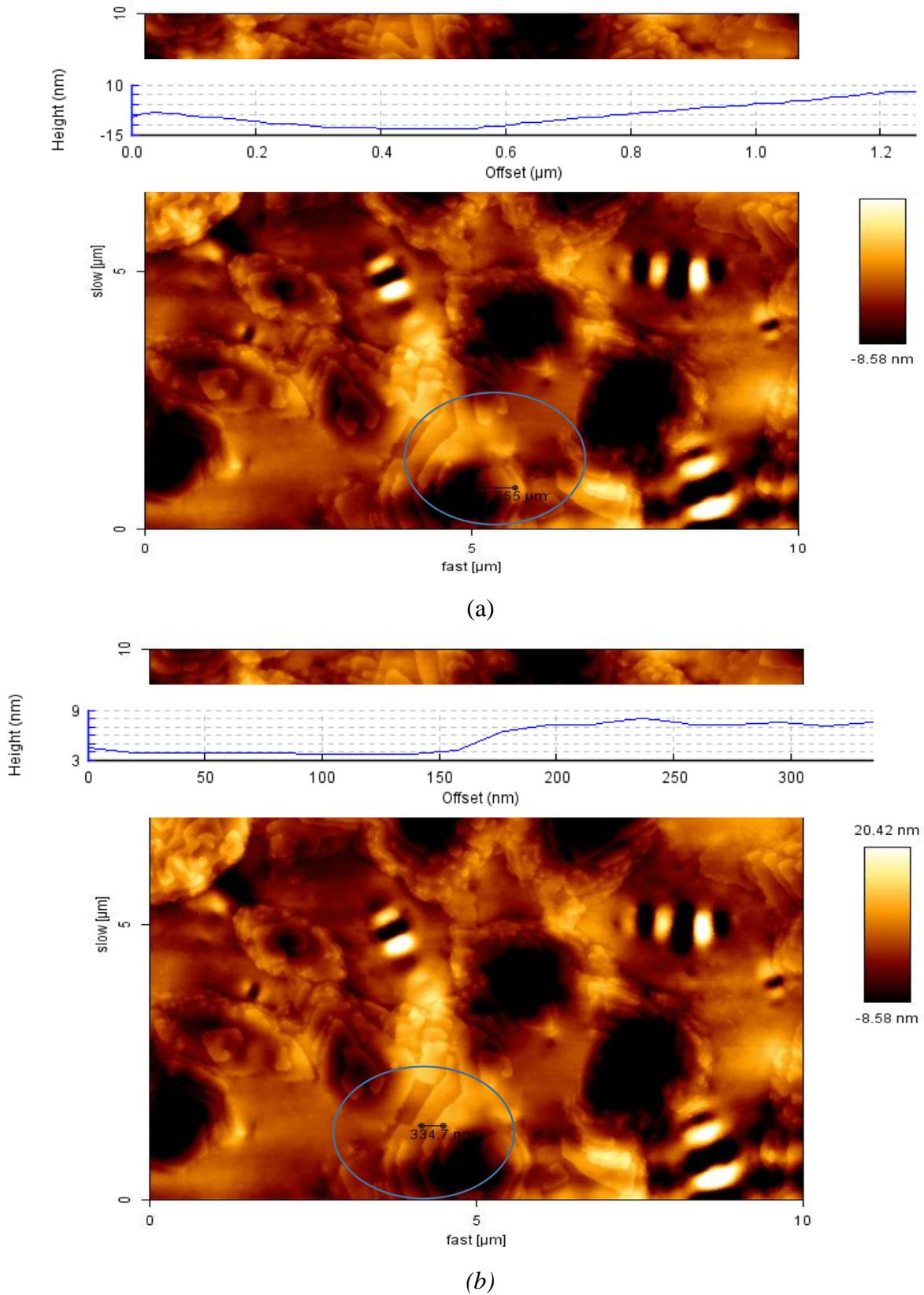


Figura 48 – a) Distância da largura da lamela. b) Altura do degrau entre uma lamela e outra da amostra de CAP 30/45 deste estudo.

Através do estudo das estruturas lamelares: distancia da largura da lamela e a altura do degrau entre uma lamela e outra, foi possível obter valores bem próximos aos já estudados na literatura, o que indicam que as estruturas lamelares observadas devem ser originadas da segregação da parafina para a superfície do filme de CAP.

4.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise foi realizada utilizando-se o nitrogênio como atmosfera. A massa da amostra foi de 5 mg. A taxa de aquecimento na análise foi de 10°C/minuto e a temperatura final do experimento foi de 100°C, segundo a programação da tabela 10, a seguir:

Tabela 10 – Programação para análise de DSC realizada neste estudo.

Temperatura Inicial	Temperatura Final	Taxa Aquecimento ou Resfriamento (°C/min)
(°C)		
40	100	20
Permaneceu 30 minutos a temperatura de 100°C		
100	30	150
Permaneceu 5 minutos a temperatura de 30°C		
30	100	20

A curva de aquecimento obtido apresentado na Figura 49, demonstra presença de eventos térmicos com processos endotérmicos e exotérmicos.

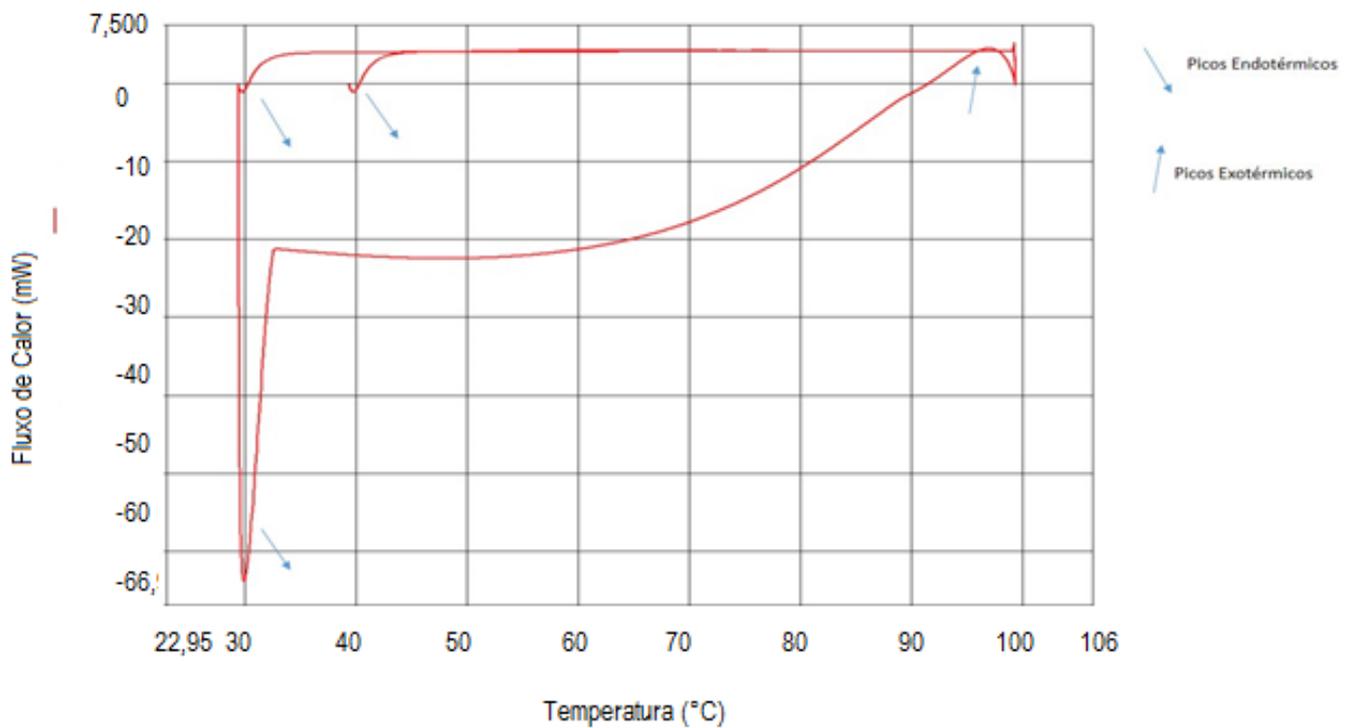


Figura 49 – Curva de DSC obtido para o CAP 30/45.

Através da análise da curva de DSC obtida, fazendo uma análise na temperatura de estudo para avaliar o TIAC para o CAP 30/45, foi possível observar na curva representada na Figura 50, a presença de um platô na temperatura inicial de aparecimento dos cristais de parafina, como estudado na literatura.

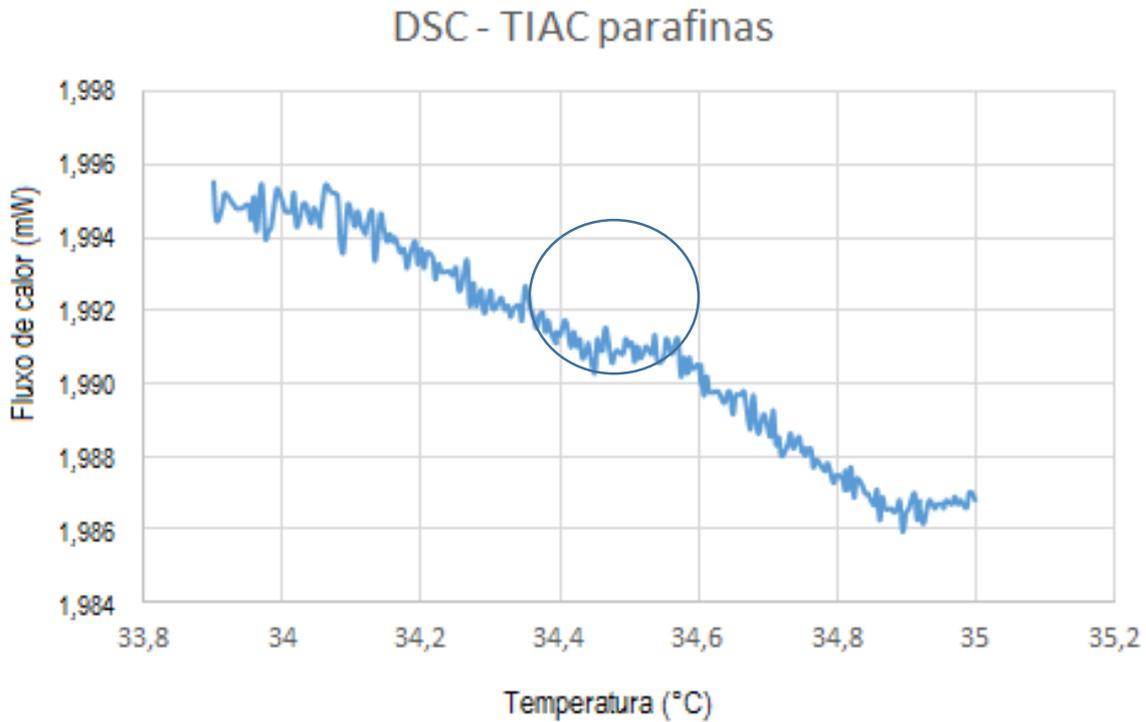


Figura 50 – Observação da Temperatura Inicial de Aparecimento dos Cristais de parafina no CAP 30/45.

Os valores de TIAC dos sistemas e também o calor envolvido no processo de cristalização das parafinas foram obtidos por meio de medidas calorimétricas já estudadas na literatura. Os resultados comprovam a formação de cristais no sistema, indicando a cristalização das parafinas. Os valores de TIAC indicam que os cristais de parafina se formam na mesma temperatura obtida em trabalhos que estudam cristalizações de parafina, como por exemplo Santana (2005), o artigo de Gentili et al (2004), entre outros, e esta temperatura se encontra na faixa de 33,3 – 35°C.

De acordo com os resultados de DSC, os cristais de parafina nesta amostra estudada são formados na mesma temperatura daqueles observados na literatura e apresentam a mesma entalpia de fusão. É possível determinar que a temperatura classificada como TIAC esteja em torno de 34°C.

4.5. Influência dos solventes e do aquecimento na morfologia do filme de CAP 30/45.

Para o entendimento da morfologia encontrada no filme de Cimento Asfáltico de Petróleo pela técnica de microscopia de força atômica um trabalho prévio realizado no mestrado por Pizzorno (2010), possibilitou um entendimento mais aprofundado sobre as estruturas que compunham o sistema coloidal previsto teoricamente. Como foi possível observar, segundo a literatura o comportamento micelar existente nos CAP, uma vez que as estruturas de abelhas surfatadas por resinas em uma matriz foram visualizadas, foi traçada uma estratégia no sentido de caracterizar essas estruturas visualizadas em função das frações fundamentais que constituem o asfalto. O entendimento da influência e impacto da adição de solventes na morfologia superficial e a influência da temperatura no sistema foi um estudo preliminar importante e motivacional para a presente tese.

4.5.1. Análises morfológicas dos filmes de CAP puro e filmes de CAP com ataque superficial de solventes por AFM

Através das imagens do CAP 30/45 obtidas pelo AFM foi possível observar a estrutura dominante em forma de abelha. Foram obtidas imagens topográficas e de contraste de fase para cada filme analisado. No perfil de linhas, realizado sobre o bee central, foram observadas as protuberâncias e depressões características da estrutura de abelha.

Para a avaliação da influência do solvente na estrutura tipo abelha foi feito um ataque superficial (spike) utilizando primeiramente o n-heptano, solvente capaz de solubilizar a fração maltênica do asfalto. Após o spike, o filme seco foi levado para o AFM para obtenção da imagem, como apresentado na Figura 51.

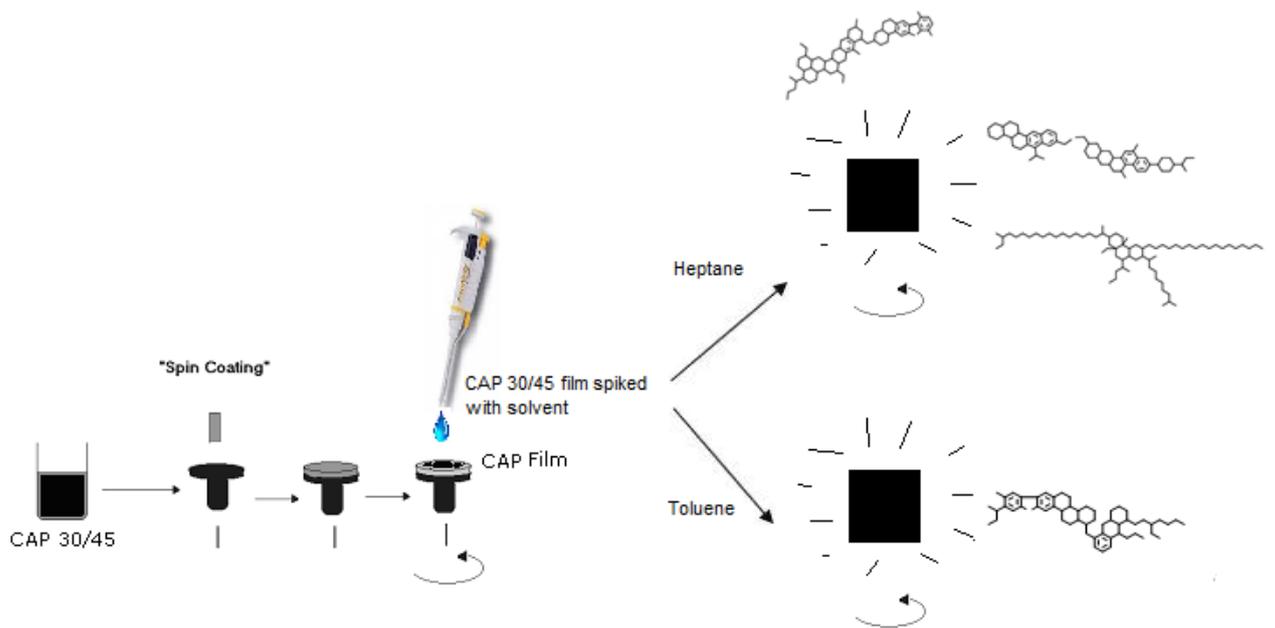
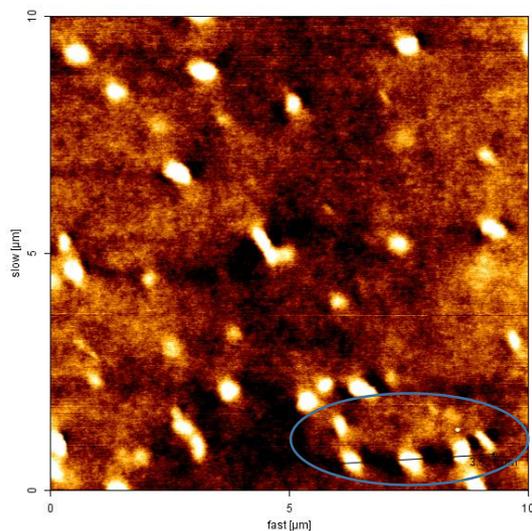
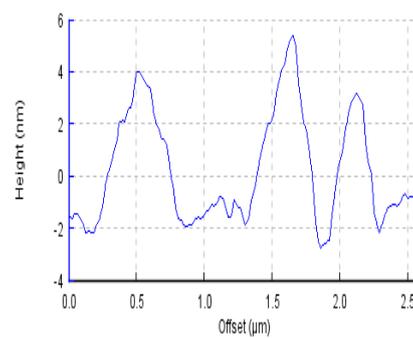


Figura 51 – Diagrama esquemático sobre o ataque de solvente na superfície do filme de CAP 30/45.

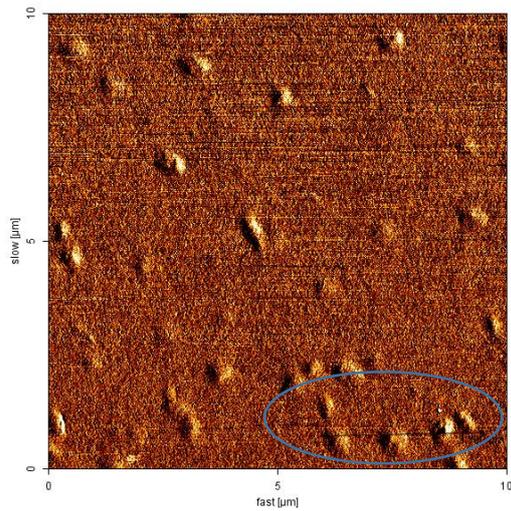
Na Figura 52, o filme de CAP com ataque superficial de n-heptano apresentou somente as protuberâncias da estrutura dominante em forma de abelha segundo as imagens obtidas no AFM.



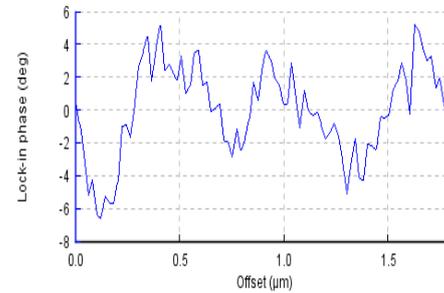
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 52 - (a) topografia filme CAP 30/45 com spike de n-heptano (b) perfil de abelha da imagem topográfica (c) contraste de fase filme CAP 30/45 com spike de n-heptano (d) perfil do contraste de fase.

A mesma avaliação da influência do solvente na estrutura de abelha foi feita para verificar a fração asfáltica, e para isto foi feito um ataque superficial utilizando o tolueno, solvente capaz de solubilizar a fração asfáltica do asfalto. Após o spike, o filme seco foi levado para o AFM para obtenção da imagem e assim chegar às conclusões quanto à composição dos bees.

Na Figura 53 é possível verificar pela imagem obtida pelo AFM que o filme de CAP com ataque superficial de tolueno não apresentou nem protuberâncias nem depressões.

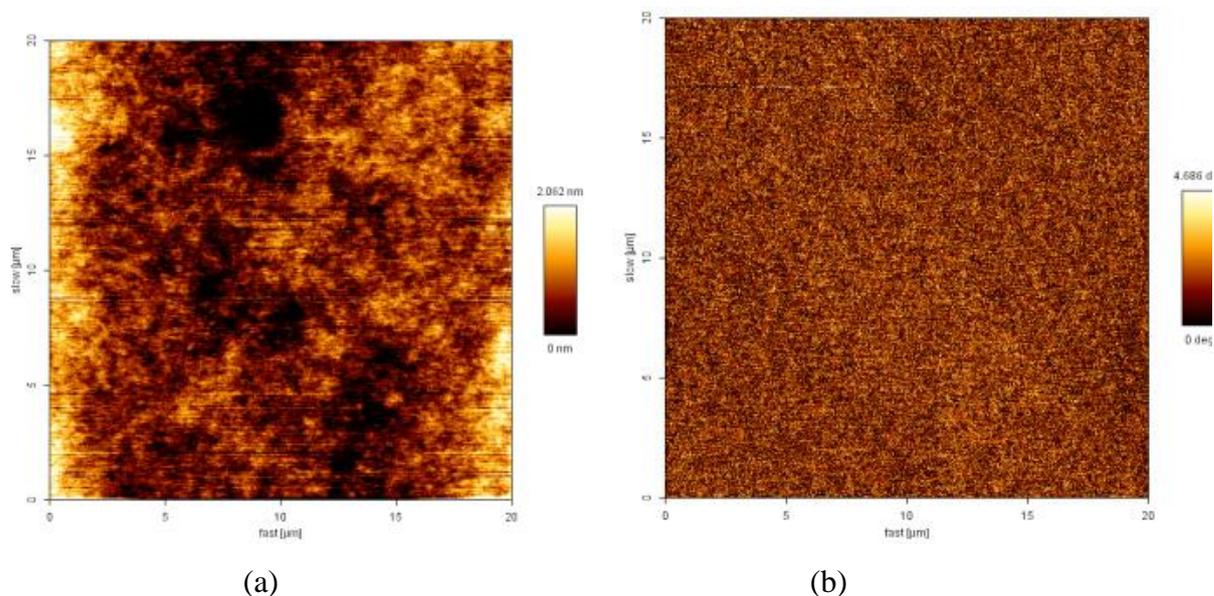


Figura 53 – (a) topografia filme CAP 30/45 com ataque superficial de tolueno
 (b) contraste de fase filme CAP 30/45 com ataque superficial de tolueno.

É importante destacar que nos filmes de CAP com ataque superficial de tolueno não foram observadas nem protuberâncias e nem depressões. Nos filmes com ataque superficial de n-heptano as protuberâncias pertencentes as “abelhas” ficaram parcialmente presentes o que leva a concluir que provavelmente estas são superestruturas complexas constituídas em sua totalidade da fração de asfaltenos, que sendo insolúvel ao n-heptano resiste ao ataque superficial.

4.5.2. Análises da influência do aquecimento na morfologia dos filmes de CAP

As propriedades do CAP estão relacionadas com a proporção relativa dos componentes de suas frações. Os saturados influenciam negativamente a susceptibilidade térmica e os aromáticos contribuem para a melhoria de propriedades físicas do ligante. As resinas melhoram a ductibilidade e dispersão dos asfaltenos e estes contribuem com o aumento da viscosidade e tornando os asfaltos menos susceptíveis a variações de temperatura.

Um filme de CAP 30/45 foi aquecido e sua morfologia analisada em função da temperatura. Quando a temperatura estava em torno de 40°C, as estruturas denominadas

abelhas adquiriram uma grande mobilidade unindo-se umas as outras como mostra a Figura 54.

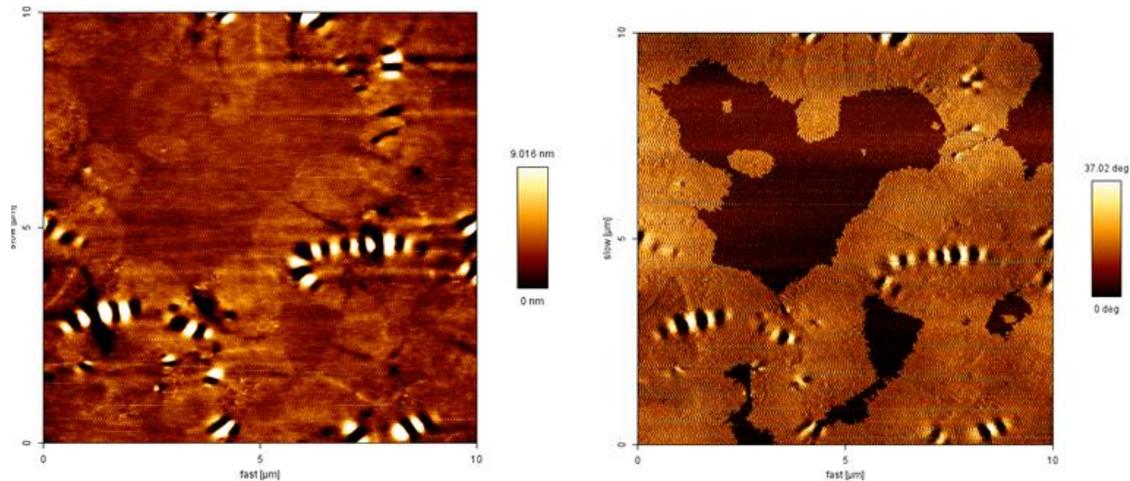


Figura 54 – Início do aquecimento a $T= 40^{\circ}\text{C}$. Aumento da mobilidade das abelhas.

Após a obtenção da imagem apresentada na Figura 66 a amostra de CAP 30/45 foi aquecida a $T= 50^{\circ}\text{C}$ por cerca de 60 minutos. Essa temperatura está na faixa do ponto de fusão das parafinas. É possível perceber as parafinas emergindo para a superfície, como mostra a Figura 55.

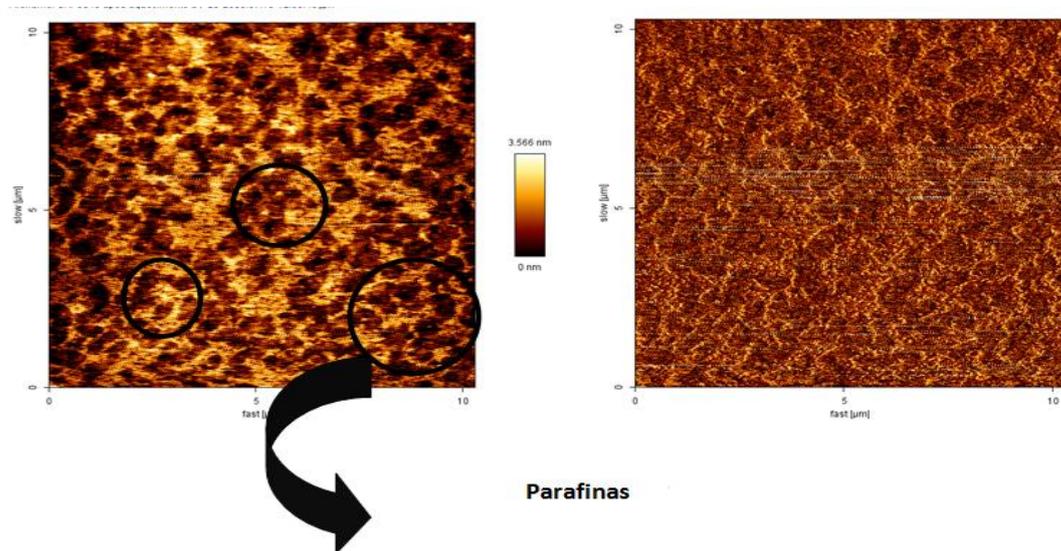


Figura 55 – Parafinas emergem para superfície após aquecimento do CAP a $T=50^{\circ}\text{C}$.

Esse mesmo filme foi aquecido a $T=60^{\circ}\text{C}$, e ao chegar a essa temperatura o aquecimento é paralizado e ao chegar a $T=25^{\circ}\text{C}$ foi feita a varredura no AFM. O resultado está expresso na Figura 56, isso para “desorganizar” a superfície de

parafina e verificar a nova morfologia. Foi possível ainda perceber as parafinas, porém as estruturas na forma de abelhas aparecem se reconstruindo.

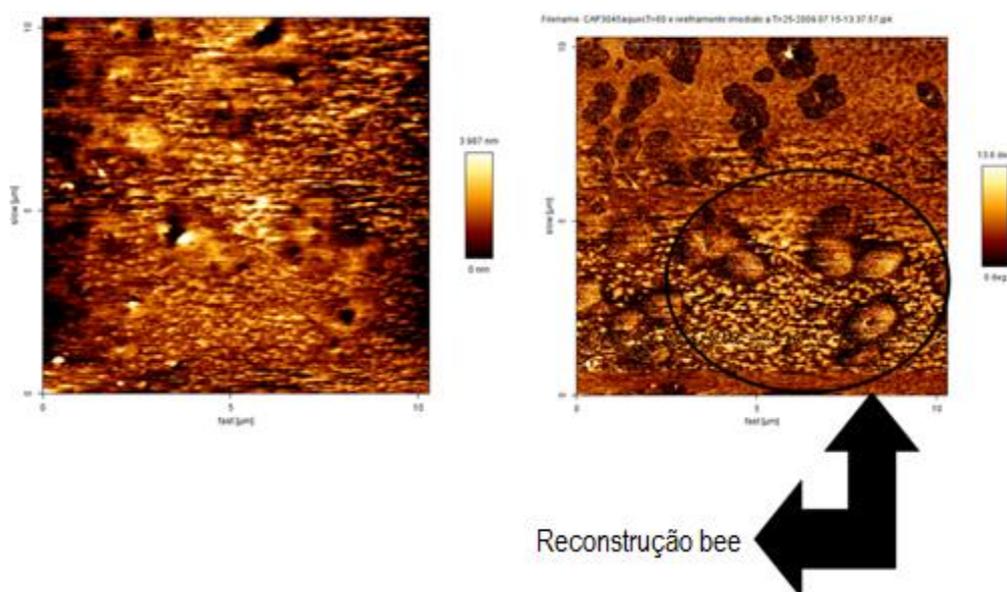


Figura 56 – Parafinas e “bees” se reestruturando após aquecimento a $T=60^{\circ}\text{C}$ e resfriamento até 25°C (temperatura de leitura da imagem).

A amostra foi então aquecida até $T=100^{\circ}\text{C}$ e após atingir esta temperatura cessou-se o aquecimento e cerca de 30min a temperatura foi estabilizada em $T=25^{\circ}\text{C}$ para que fosse feita uma imagem no AFM. Na Figura 57, fica ainda mais clara a reconstrução dos “bees”, onde estas estruturas se apresentam bem diferentes das originais.

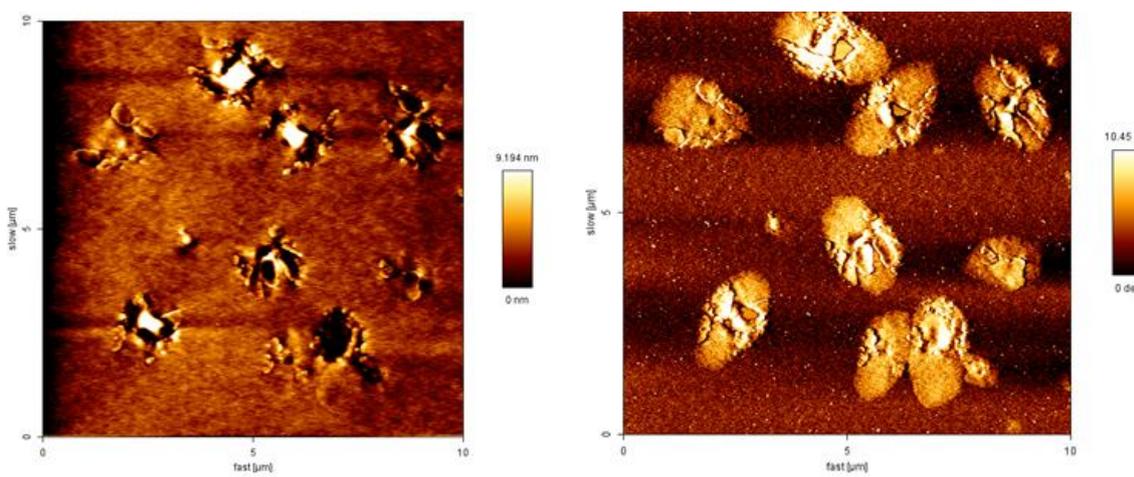


Figura 57 – Reconstrução dos “bees” após aquecimento a 100°C e resfriamento a 25°C (Temperatura da imagem).

Após o experimento de aquecimento a amostra foi acondicionada em um dessecador à temperatura ambiente e umidade controlada de 50% por 24 horas e levada

ao AFM. Na Figura 58 é possível verificar os “bees” totalmente reconstruídos e as parafinas cristalizadas na superfície com uma estrutura lamelar.

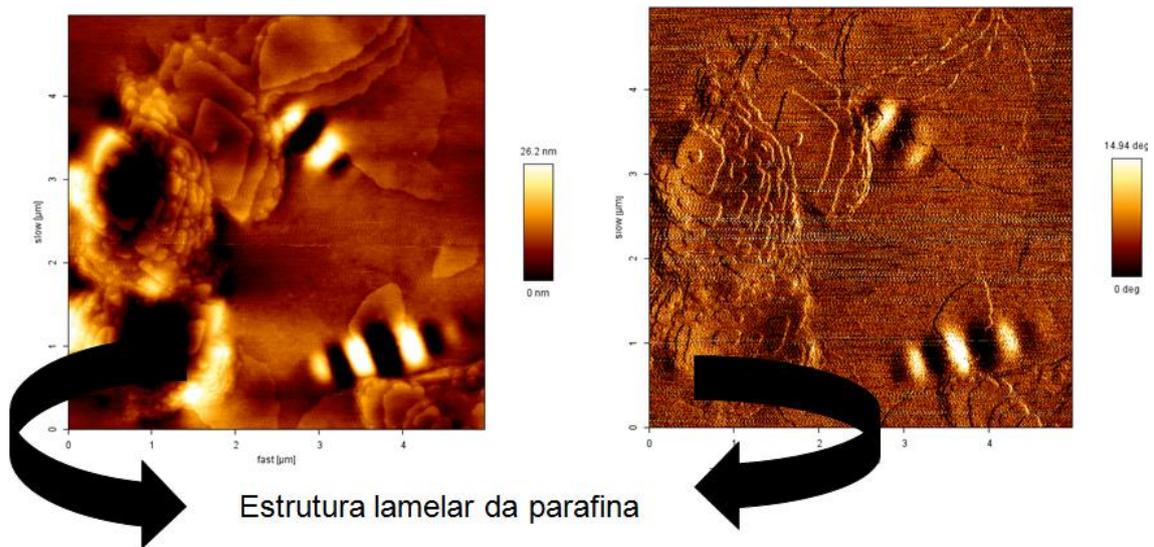


Figura 58 – Bees e Parafinas em estrutura lamelar na superfície após ciclos de aquecimento e resfriamento.

Devido aos sucessivos aquecimentos, as parafinas vão ocupando a superfície, e como o ponto de fusão delas é em torno de 60°C , ela fragiliza a estrutura, tornando o asfalto susceptível a grandes variações de temperatura.

4.6. Análises de Misturas contendo Asfaltenos Tipo Arquipélago e Asfaltenos tipo Continental para Comparação Morfológica com os Asfaltenos do CAP 30/45 utilizando Microscopia de Força Atômica

Foram feitas misturas de CAP 30/45 com dois tipos de asfaltenos extraídos pelo DOPOLAB/UFRJ que haviam previamente sido caracterizados quanto aos tipos arquipélago ou continental. Os asfaltenos do tipo arquipélago que constituem a mistura 5 são da reserva Jubarte, os asfaltenos do tipo continental que constituem a mistura 6 são da reserva fazenda alegre e os asfaltenos do tipo arquipélago que constituem a mistura 7 são da reserva siri. O objetivo dessas misturas foi avaliar a modificação do CAP com estes tipos de asfaltenos e observar a resposta morfológica pela análise no AFM. Esses tipos de asfaltenos são caracterizados e diferenciados pela análise de ressonância magnética nuclear (RMN) e o intuito dessa parte do trabalho foi avaliar a possibilidade de caracterização e diferenciação desses asfaltenos pela técnica de AFM, e dessa forma, por uma correlação da morfologia obtida caracterizar o tipo de asfaltenos presentes na amostra de CAP 30/45 do presente trabalho.

Para reproduzir a metodologia de trabalho existente, e dessa forma possibilitar uma análise comparativa, o procedimento de modificação com os dois tipos de asfaltenos, arquipélago e continental, foi realizado da mesma maneira que a modificação com o próprio asfalteno da amostra de CAP 30/45 utilizada na tese.

A Mistura 5, consistiu de uma mistura de CAP 30/45 com 6% de asfaltenos do tipo arquipélago. A Mistura 6, refere-se à uma mistura de CAP 30/45 com 6% de asfaltenos do tipo Continental e a Mistura 7 foi uma mistura de CAP 30/45 com 6% de asfaltenos do tipo arquipélago.

Para o início das discussões sobre o impacto da modificação na morfologia dos filmes por AFM, é importante relembrar que asfaltenos do tipo arquipélago, formados por anéis aromáticos e que são agrupados em pequenas ilhas (de no máximo entre 3 ou 4 anéis aromáticos) possuem a estrutura molecular diferenciada dos asfaltenos do tipo continental, no qual anéis aromáticos formam um núcleo aromático.

Na Mistura 5, é possível observar poucos bees e regiões condensadas que possivelmente surgem pela floculação dos asfaltenos. A matriz é observada tanto na imagem de topografia quanto na de contraste de fase, sugerindo um sistema micelar desconstruído, uma vez que não há presença de micelas ou aglomerados micelares na matriz maltênica. Isso pode ocorrer pelo comportamento estrutural dos asfaltenos arquipélago, que estruturalmente possuem agrupamentos de poucos anéis aromáticos, e desta forma gera regiões de pequenas ilhas, como observadas na Figura 59 a seguir:

Observa-se no contraste de fase dois tipos de materiais floculados na superfície: um que apresenta contraste de fase mais claro (mais resiliente) e outro que apresenta contraste de fase mais escuro (menos resiliente).

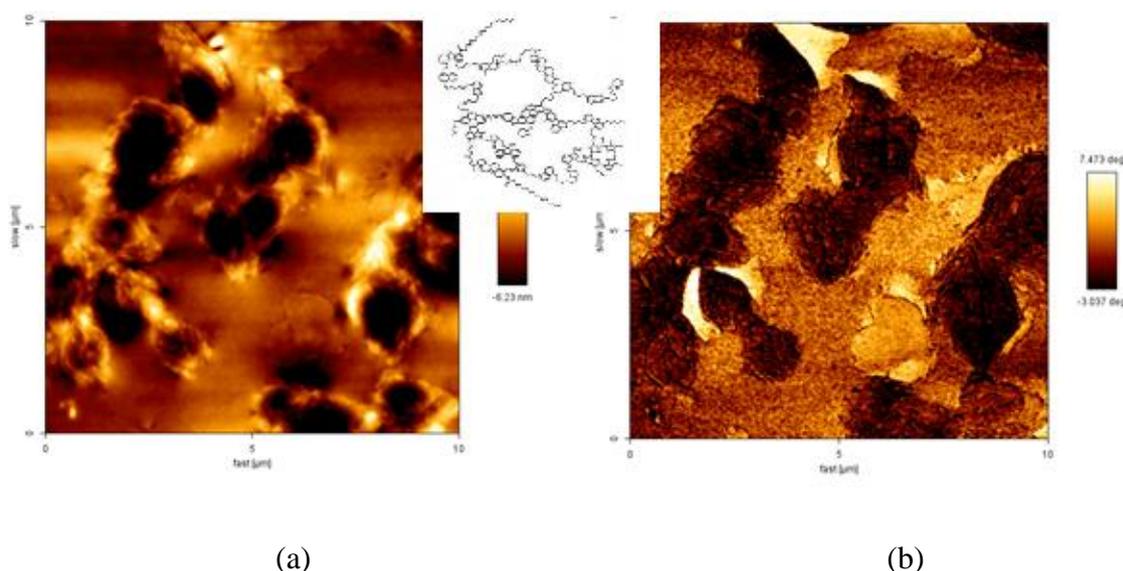


Figura 59 – Mistura 5 – CAP + 6% asfaltenos arquipélago a) topografia b) contraste de fase.

A Mistura 6, consiste na modificação com os asfaltenos do tipo Continental, no qual anéis aromáticos formam um núcleo aromático. Nessas imagens, já é possível observar que no contraste de fase todas as estruturas que surgem pela floculação dos asfaltenos praticamente se conectam, formando uma grande cadeia para estas estruturas. Já na topografia, os bees aparecem, mas não de forma similar ao sistema micelar original, e sim com a floculação dos asfaltenos os circundando, como observado na Figura 60.

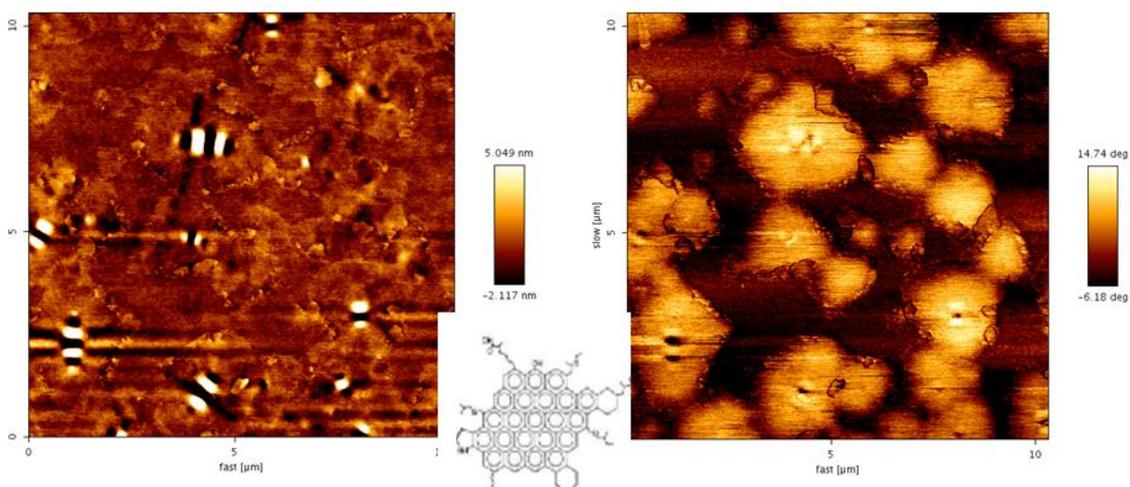


Figura 60 – Mistura 6 CAP + 6% asfaltenos continental a) topografia b) contraste de fase.

Na Mistura 7, apresentada na Figura 61, tem-se uma outra mistura modificada por asfaltenos do tipo arquipélago. Percebe-se principalmente no contraste de fase, que as estruturas não se conectam entre si, ou seja possuem comportamento isolados, tal qual a imagem da mistura 5, porém nessa amostra, os bees foram observados com mais frequência.

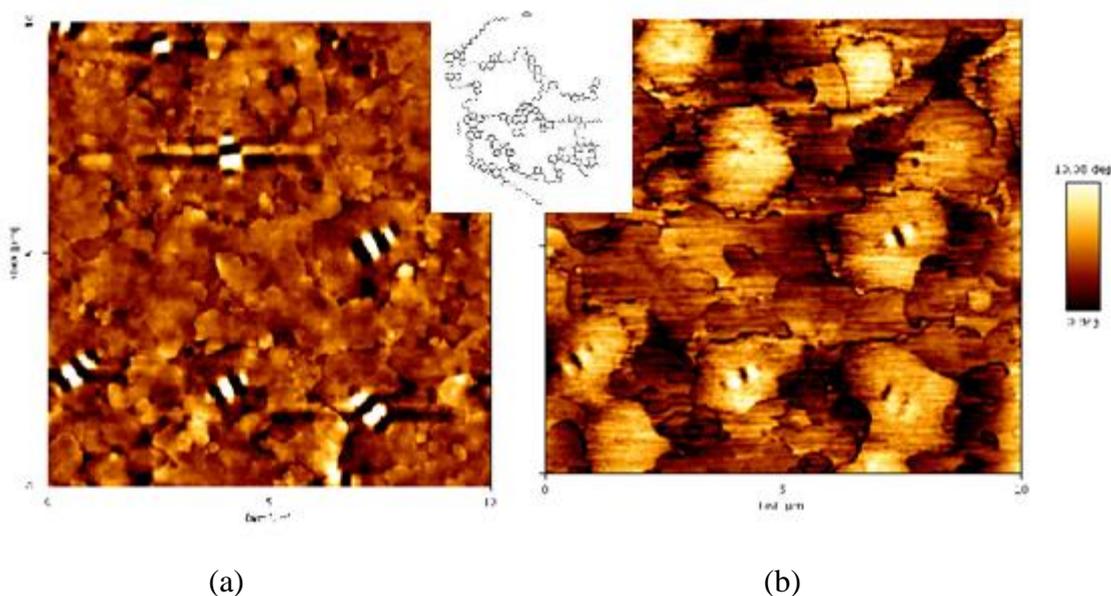


Figura 61 – Mistura 7 CAP + 6% asfaltenos arquipélago a) topografia b) contraste de fase

O que foi possível observar é que na imagem de contraste de fase os asfaltenos do tipo arquipélago oferecem imagem não contínuas nas estruturas floculadas, enquanto que na imagem do contraste de fase para os asfaltenos do tipo continental, a estrutura que

floculou percorre toda superfície se interconectando, mostrando desta forma um comportamento contínuo. Assim é possível avaliar que em função do comportamento estrutural dos asfaltenos do tipo arquipélago, no qual há estruturalmente uma conformação de 3 a 4 núcleos de anéis aromáticos, ocorre uma descontinuidade. Enquanto que, estruturalmente, os asfaltenos continental possuem uma região com grande densidade de anéis aromáticos e desta forma promove a condensação dessas estruturas de forma lamelar, de maneira a haver uma interconexão entre as mesmas, fazendo com que ocorra a percolação dessas estruturas ao longo da imagem.

As imagens das misturas com diferentes tipos de asfaltenos foram comparadas com as imagens da amostra do CAP 30/45 puro utilizado na tese e por analogia foi possível classificar os asfaltenos na amostra de CAP da presente tese, como sendo do tipo continental, pois ao adicionar asfaltenos deste tipo ao sistema coloidal, o mesmo desconfigura-se no sentido das resinas buscarem a solvatação destes asfaltenos acrescentados ao sistema. Enquanto que os asfaltenos do tipo arquipélago, por serem de outro tipo, não perturbam o sistema micelar pré existente.

4.8. Curva de Força

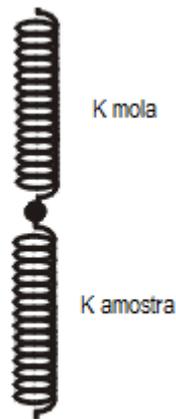
Para obter uma curva de força o filme de CAP puro foi levado ao AFM para que, com o mapa de força fossem mapeadas regiões com maior e menor rigidez dentro da estrutura de abelhas encontradas nesse filme.

Análise de nanoindentações podem ser feitas através de um microscópio de força atômica. Uma curva de força por distância obtida por AFM gera um gráfico da força de interação da ponta do AFM em função da distância entre a base da ponta e a amostra. Experimentalmente mede-se a deflexão da haste como função do movimento da amostra na direção z, perpendicular à superfície da amostra. E assim, obtém-se um gráfico no qual a força F é então obtida multiplicando a deflexão da haste pela constante de mola e também pelo valor de sensibilidade da haste.

Como a amostra de CAP é elástica, deve-se levar em consideração a deformação da haste e da amostra, obtendo o valor de K_{ef} através do valor de slope dado pelo software. No esquema da figura 62 é possível demonstrar o efeito da deformação da amostra e da haste que acontece no momento da indentação da ponteira na amostra. Este sistema pode ser modelado como um sistema de molas em série. Na curva apresentada na

figura 63 está representado como foi obtido a constante de mola efetiva (K_{ef}), onde K_{ef} é calculado a partir da inclinação da curva.

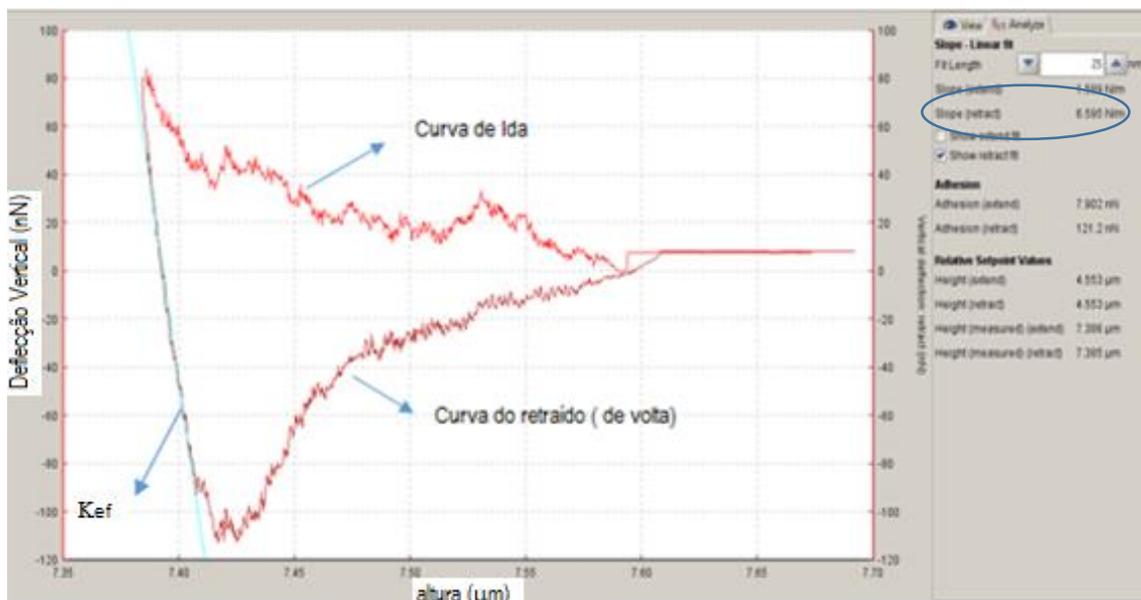
Para a amostra deformável:



$$\frac{1}{K_{ef}} = \frac{1}{K_{mola}} + \frac{1}{K_{amostra}}$$

Figura 62 – Efeito de mola em série para a indentação no AFM

Como o K_{mola} é constante uma variação do K_{ef} está relacionada diretamente à uma variação do $K_{amostra}$.



Slope

Figura 63 – Curva de Força

Inicialmente foram selecionadas três regiões pertencentes à protuberância da abelha, depressão abelha e resina representado por círculos, nas imagens de topografia

como apresentado na Figura 64. E, em seguida, foi possível através de curvas de força, determinar a resistência à deformação para as regiões pertencentes a estrutura de abelha ou as resinas como apresentado na Figura 65.

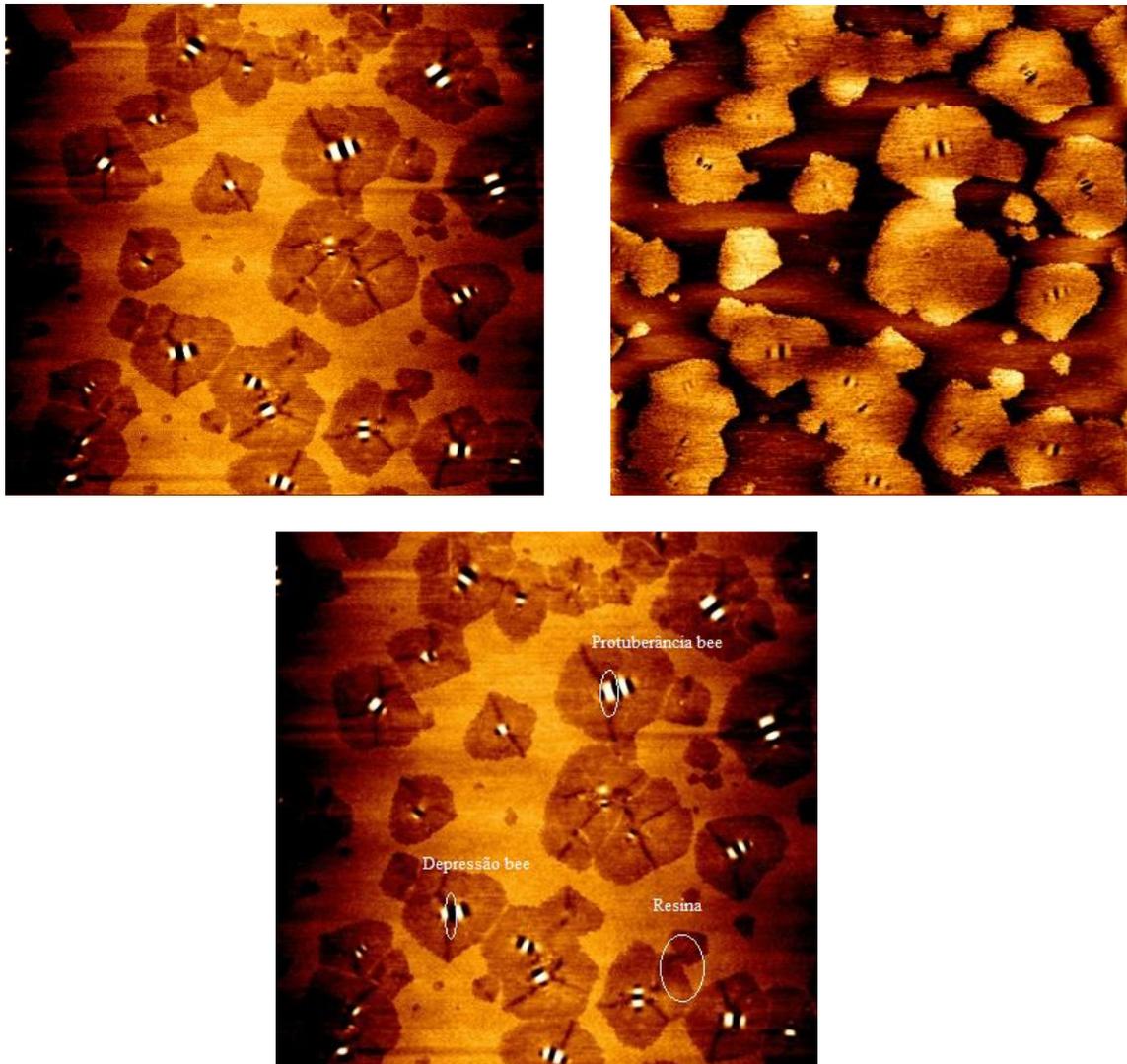


Figura 64 – (a) Região definida para o estudo das regiões de maior e menor dureza do filme de CAP 30/45- Topografia (b) Contraste de fase (c) destaque das regiões estudadas.



(d)

Figura 65 – Resistência à deformação obtida pela curva de força por AFM do modelo micelar do CAP 30/45 protuberância –“parte branca do bee”, Depressão -“parte escura do bee” e Resinas

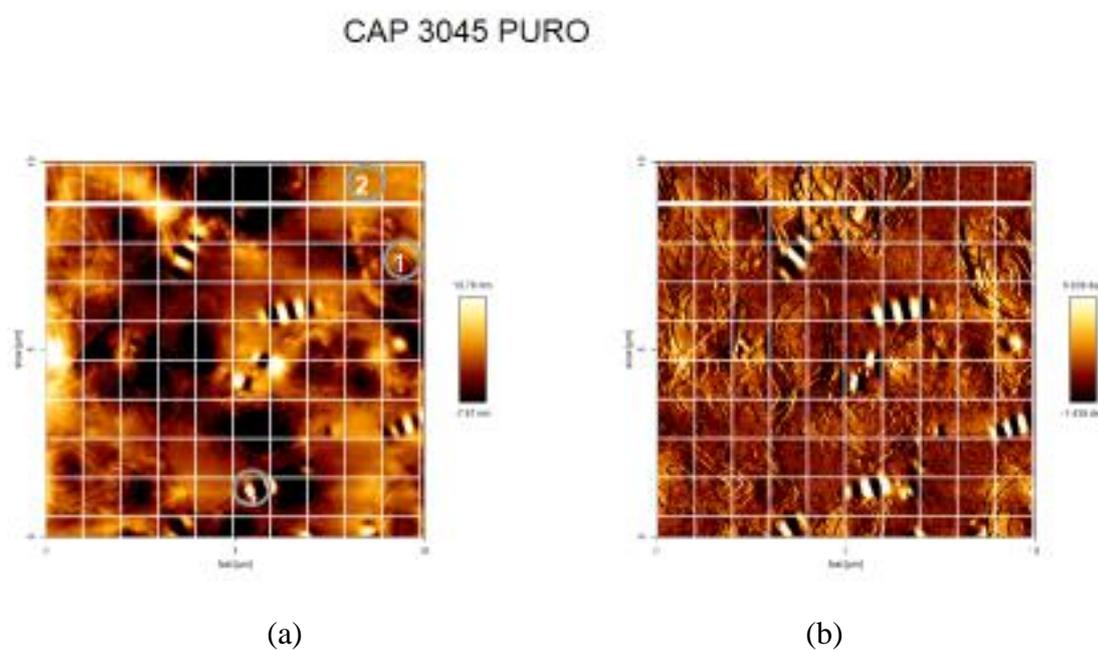
Com este estudo foi possível verificar que a região escura do bee apresentou menor resistência à deformação e portanto pode ser classificada como a região mais deformável das regiões analisadas. Em seguida a região mais clara da matriz, possivelmente constituída de pequenas moléculas de saturados e aromáticos, é também uma região que apresentou baixa resistência à deformação. Jager et al (2004), através de curvas de força, propuzeram que as abelhas são compostas de regiões “macias” e “duras”. Em função da dureza das diversas regiões analisadas, estas saliências são, provavelmente, constituída dos asfaltenos imersos na matriz maltênicas e surfactados pelas resinas.

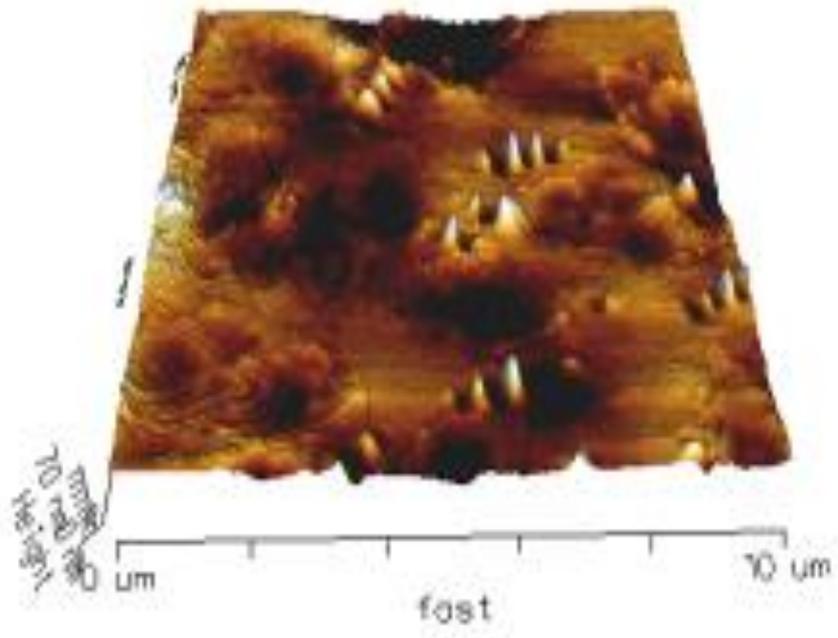
Outro procedimento utilizado consiste na obtenção de mapas de slope. Inicialmente,obtem-se uma imagem no modo de contato intermitente. Em seguida, a agulha é retraída, a vibração da ponta é desativada, e o modo de curva de força é acionado. Os mapas de forças são automaticamente adquiridos dividindo a superfície (10 x 10 μm), numa rede de 10 x 10 (100 pontos). As imagens de mapa são representadas por vários quadrados que representam cada nanoindentação como ilustrado na Figura 74. Cada quadrado possui uma cor que corresponde ao valor, medido no ponto central do quadrado, de uma das propriedades físicas que podem ser extraídas da curva como adesão ou inclinação da reta, esta última relacionada diretamente com a resistência à deformação da

amostra. Para o caso específico desta tese, as curvas de forças geradas pelo mapa são analisadas pela inclinação (Slope S) da curva do retraído (curva de volta). A inclinação é dada pelo K_{ef} que está relacionado com a rigidez da amostra (S^*) no ponto específico.

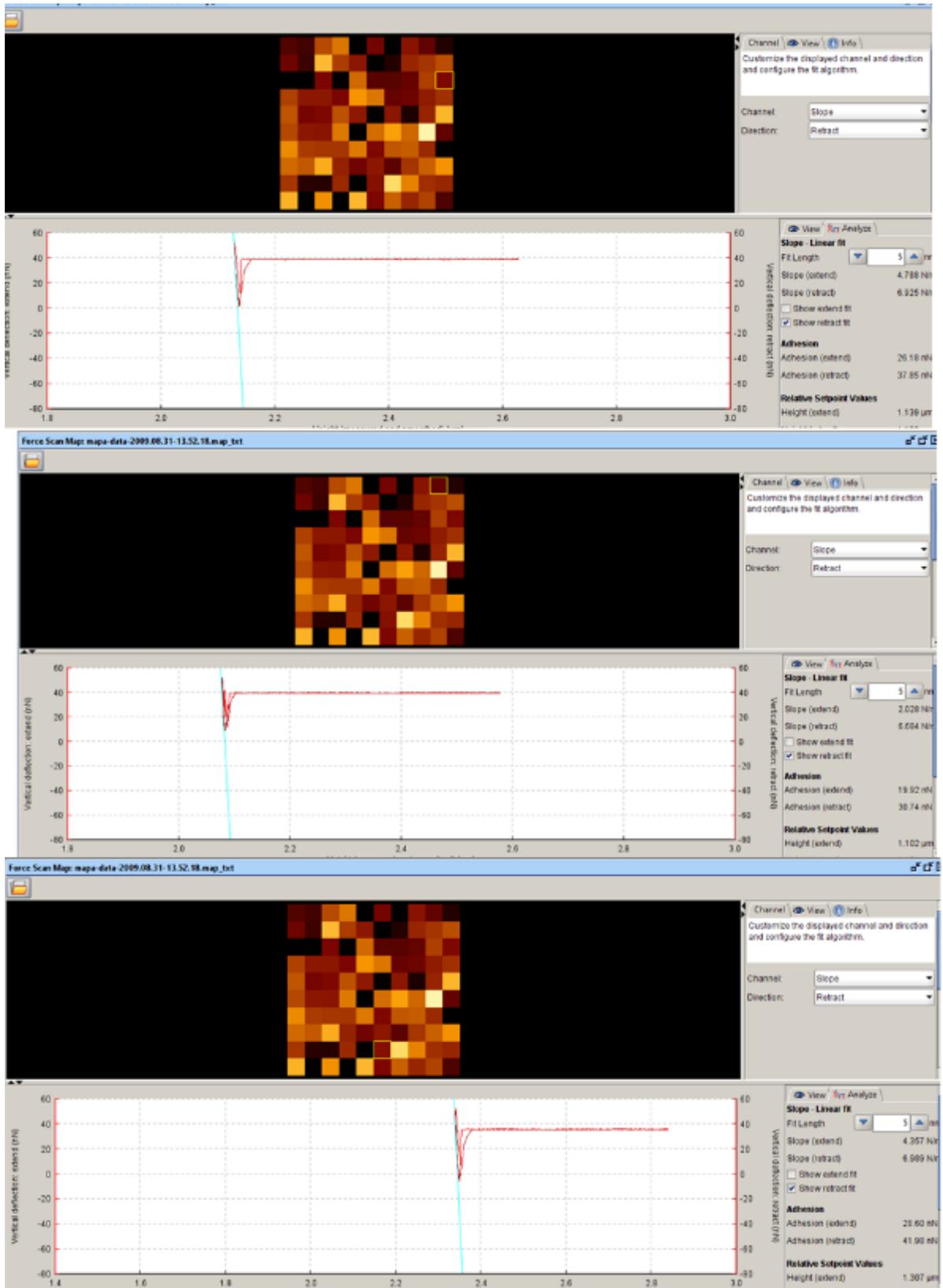
O estudo da curva de força também foi realizado com as diferentes amostras de misturas desta tese, com o objetivo de estudar a influência da inserção das frações fundamentais na resistência à deformação. O aumento da concentração das frações, ou seja, as modificações feitas propositalmente, visaram representar as possíveis variações da composição do petróleo em função de sua origem tornando possível promover uma simulação dos comportamentos de diferentes asfaltos com diferentes teores das frações estudadas: asfaltenos, maltenos e parafina.

Primeiramente foi realizado um mapa do CAP 30/45 puro, utilizado na presente tese para avaliar três regiões: Região 1: região lamelar ou floculada, Região 2: Região da matriz e Região 3: Região da abelha, como mostrado na figura 66.





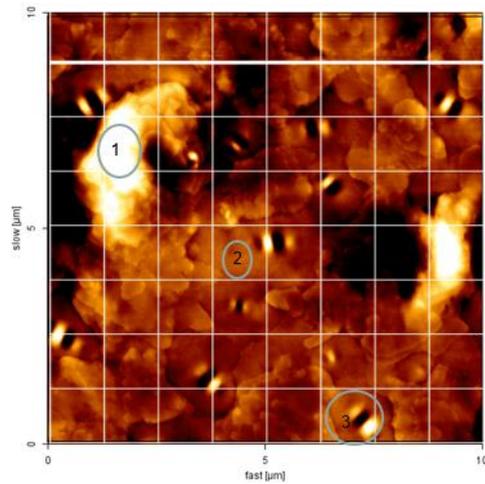
(c)



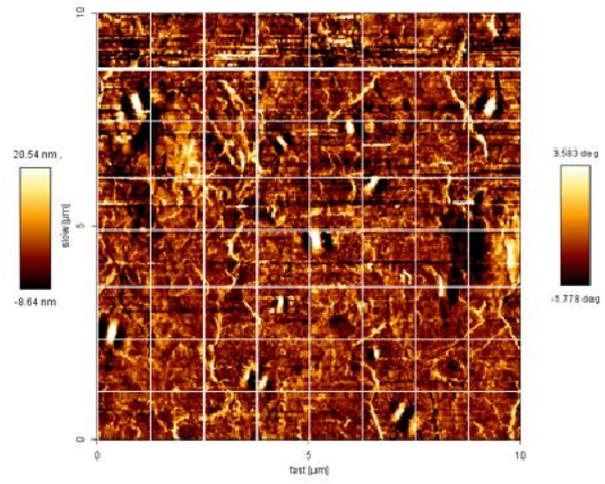
(d)

Figura 66 – CAP PURO 30/45 – (a) Topografia (b) Contraste de fase (c) Imagem em 3D (d) Mapa de força.

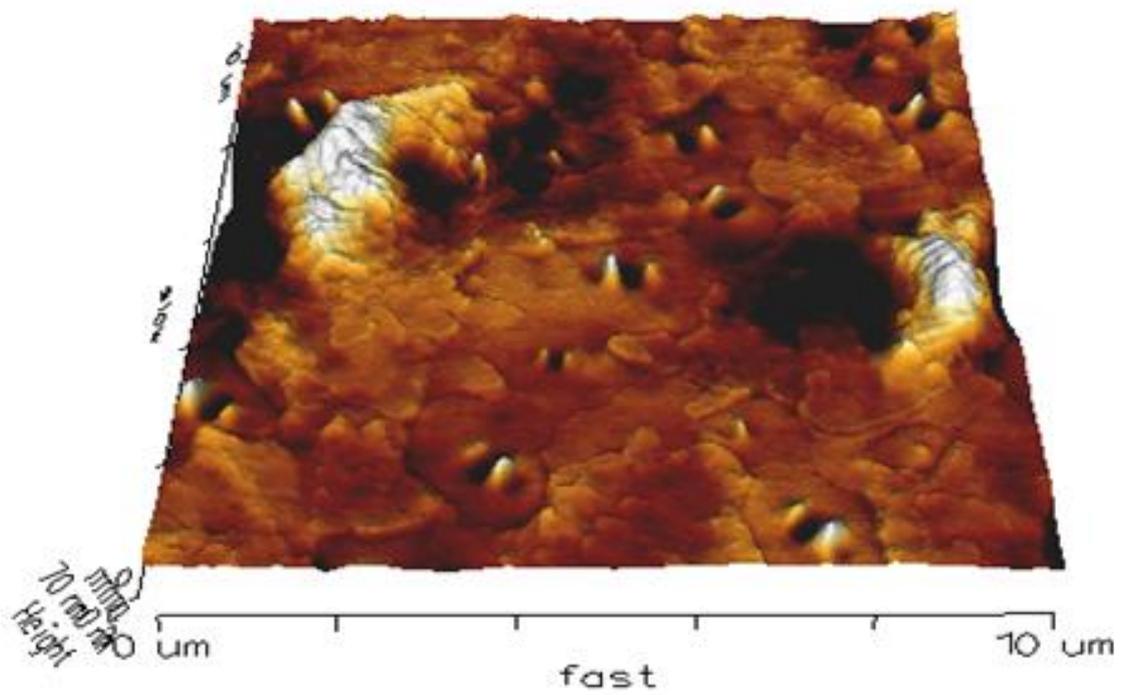
Para os CAP modificados com as frações fundamentais, também foram mapeadas as três regiões. Na Figura 67 estão as análises de curva de força, para Mistura 1, que consiste na mistura de CAP 30/45 + 6% de asfaltenos extraídos pelo método do heptol



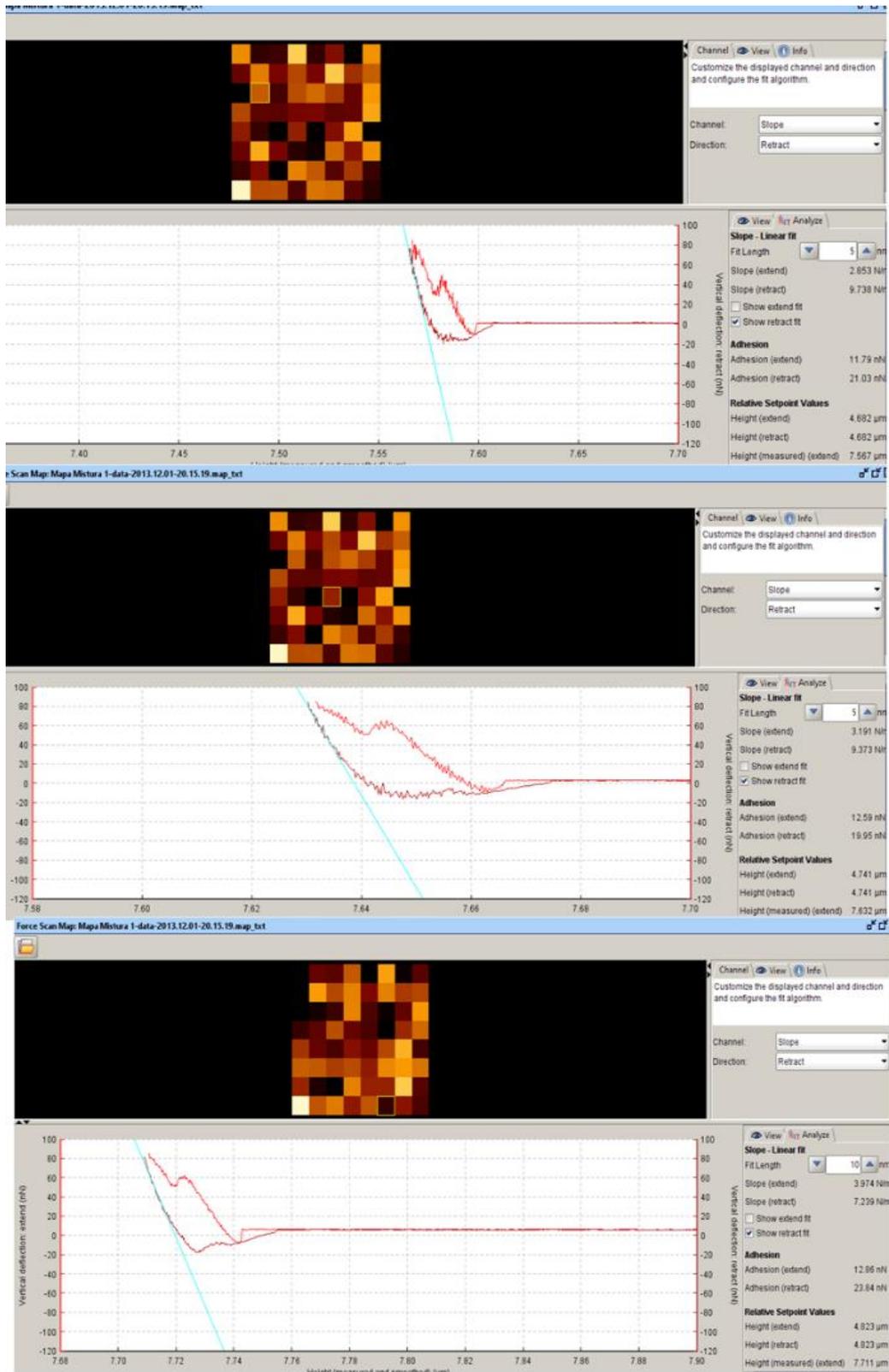
(a)



(b)



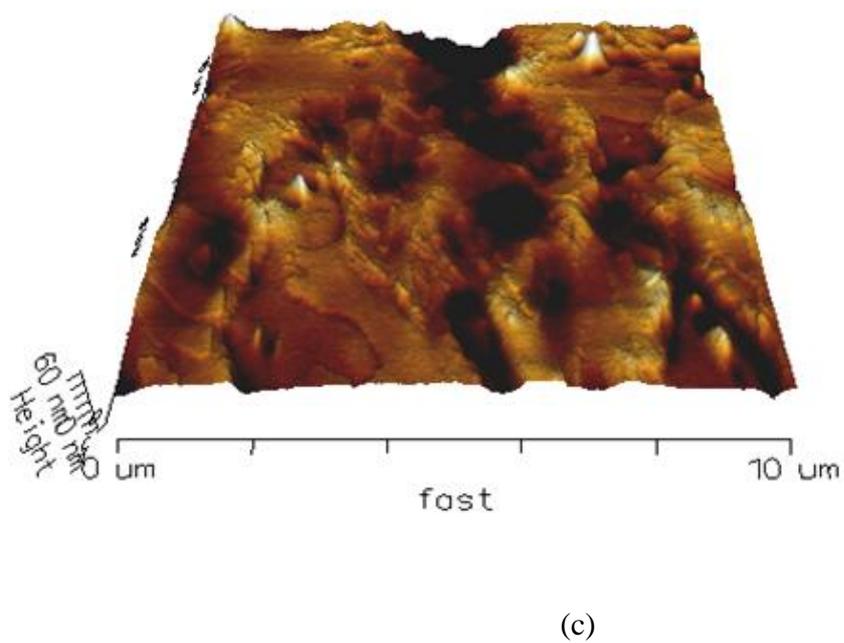
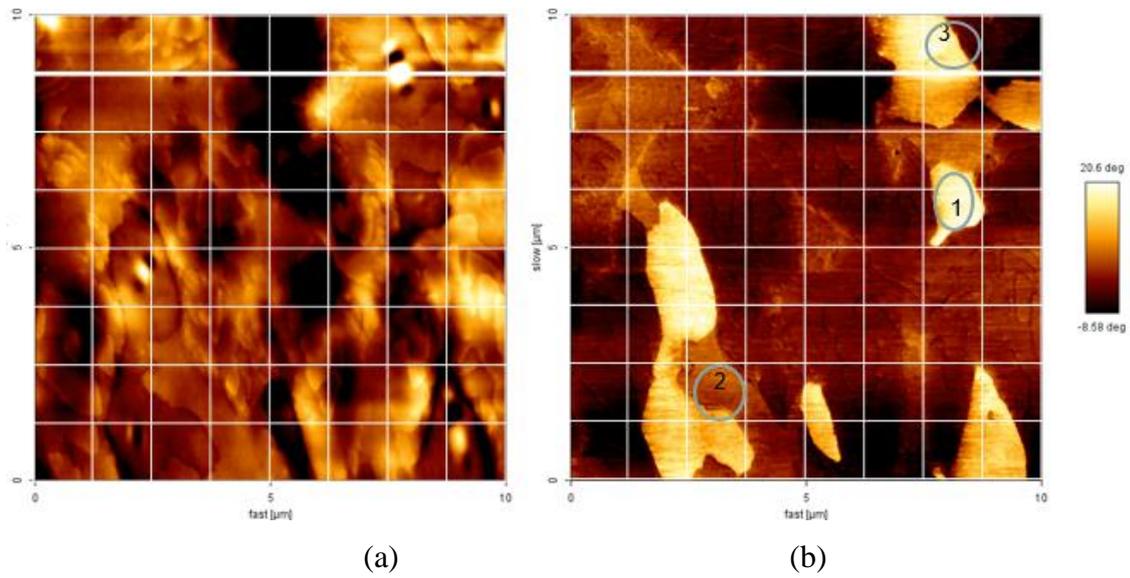
(c)

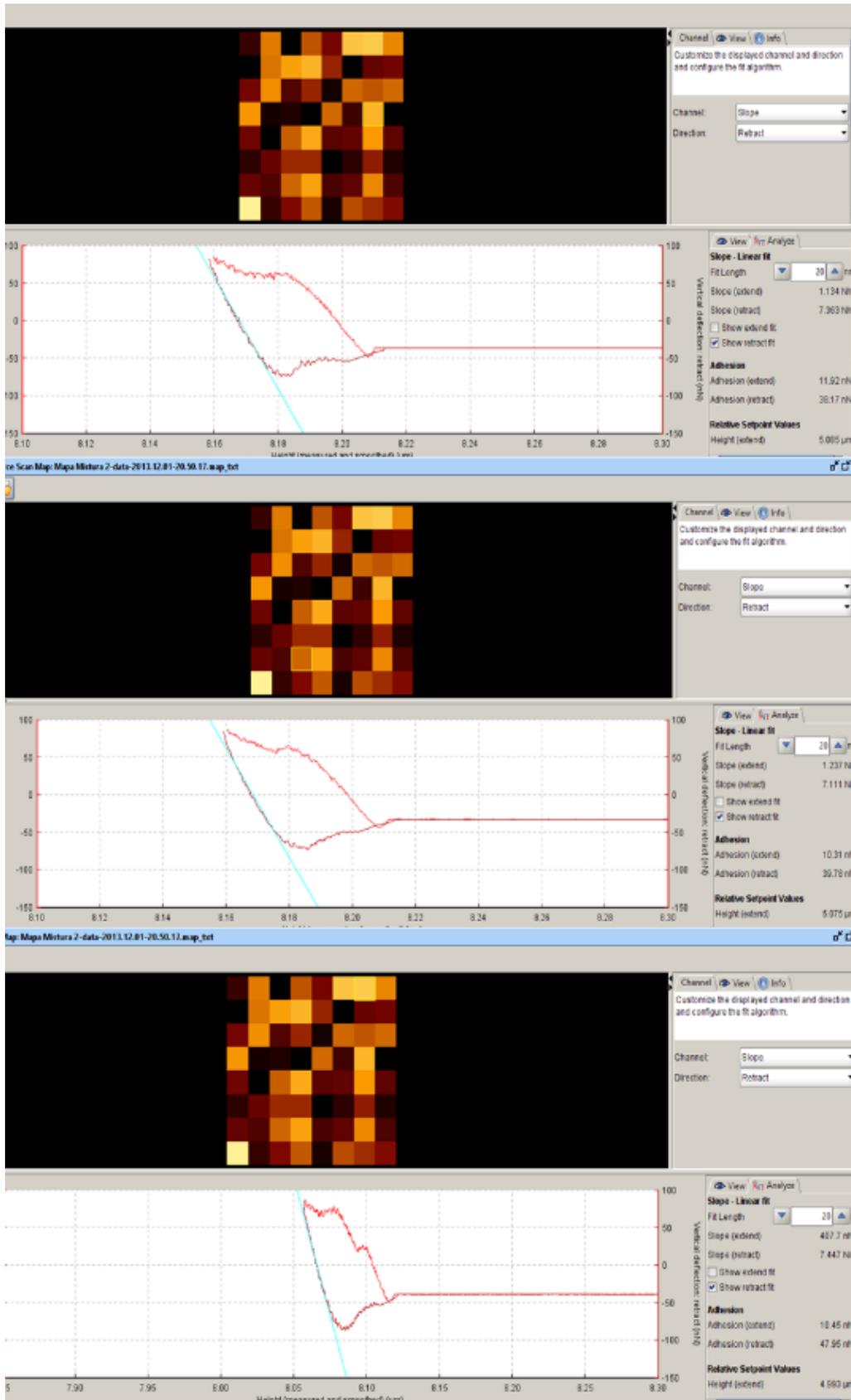


(d)

Figura 67 – Mistura 1 – (a) Topografia (b) Contraste de fase (c) Imagem em 3D (d) Mapa de força

Na Figura 68 estão as análises de curva de força para a Mistura 2, que consiste na mistura de CAP 30/45 com 6% de asfaltenos extraídos pelo tolueno.

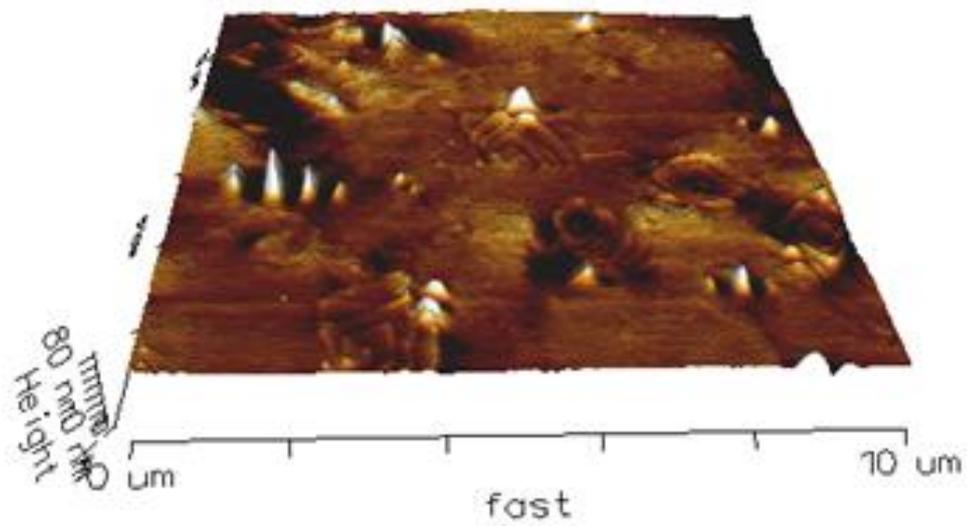
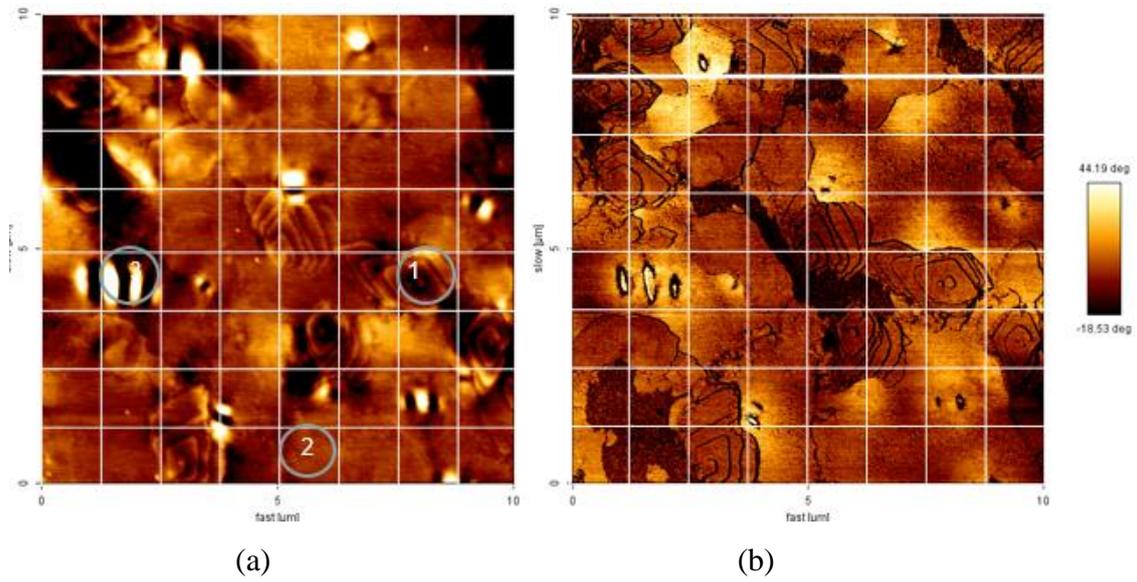




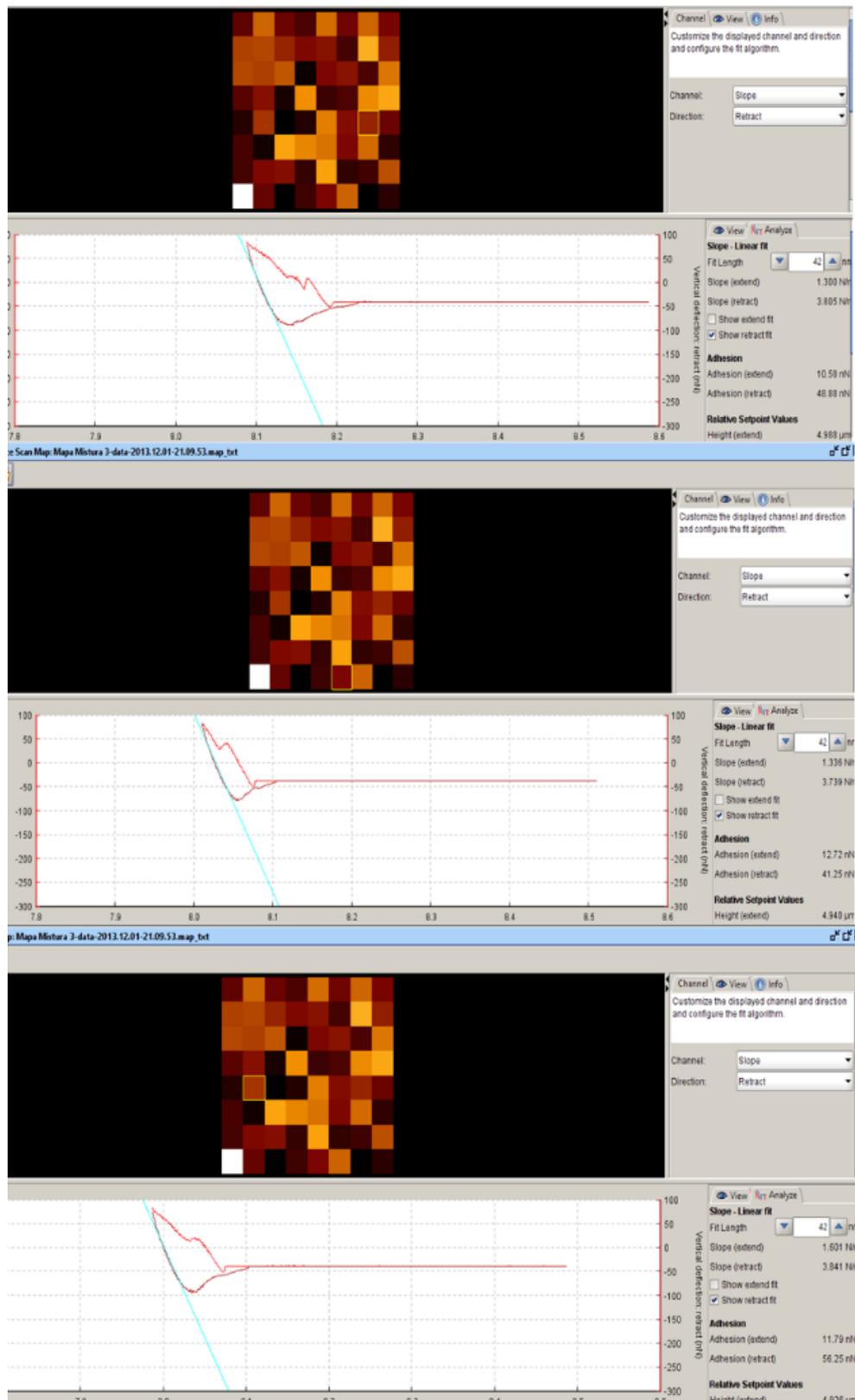
(d)

Figura 68 – Mistura 2 – (a) Topografia (b) Contraste de fase (c) Imagem em 3D (d) Mapa de força

Na Figura 69 estão as análises de curva de força para a Mistura 3, que consiste na mistura de CAP 30/45 com 6% de maltenos.



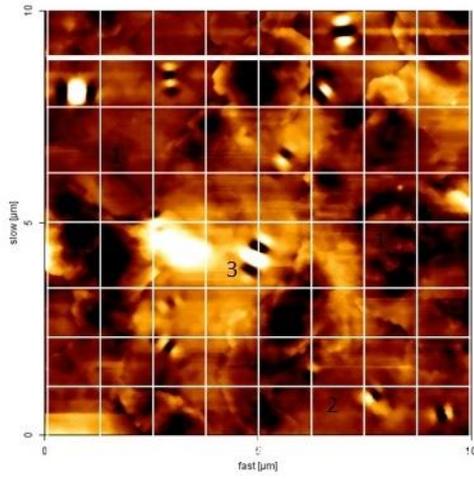
(c)



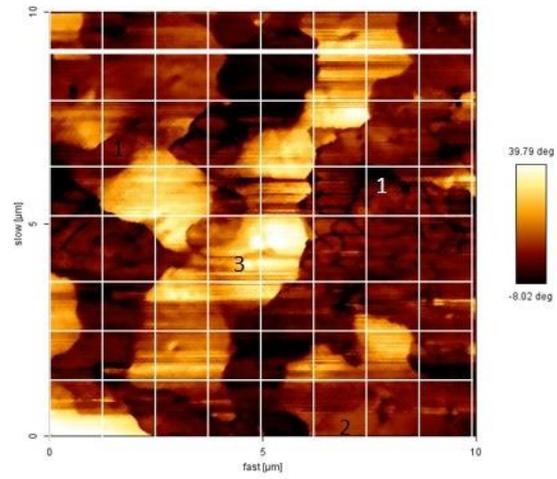
(d)

Figura 69– Mistura 3 – (a) Topografia (b) Contraste de fase (c) Imagem em 3D
(d) Mapa de força

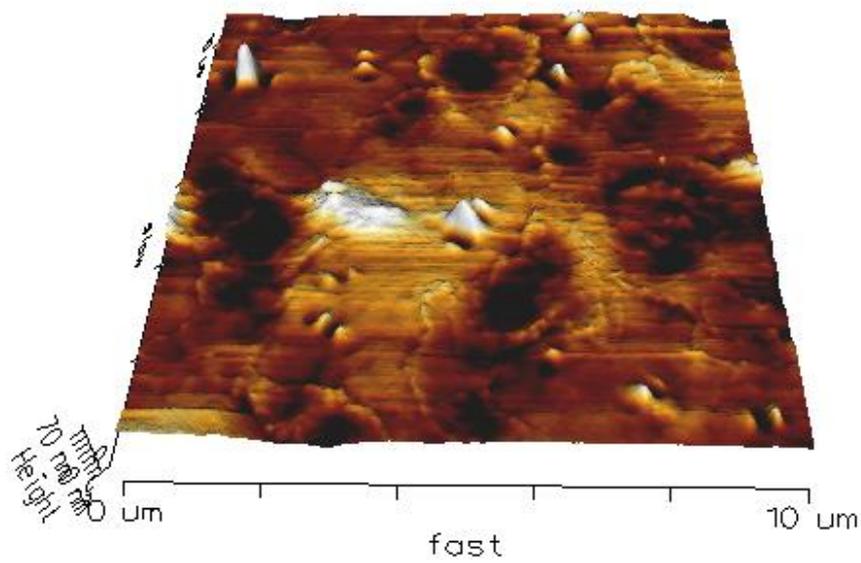
Na Figura 70 estão as análises de curva de força para a Mistura 4, que consiste na mistura de CAP 30/45 com 3% asfaltenos extraídos pelo método do heptol.



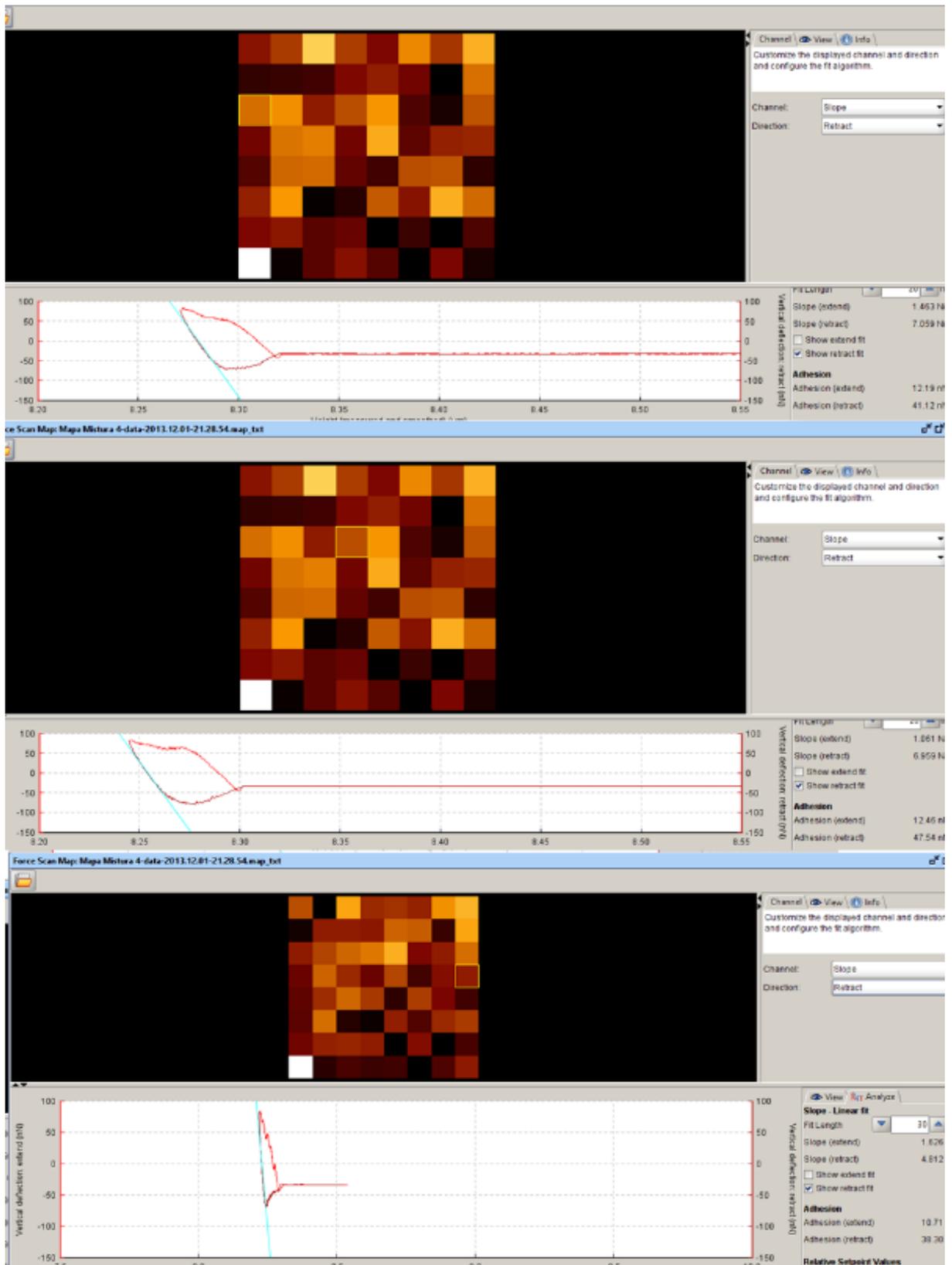
(a)



(b)



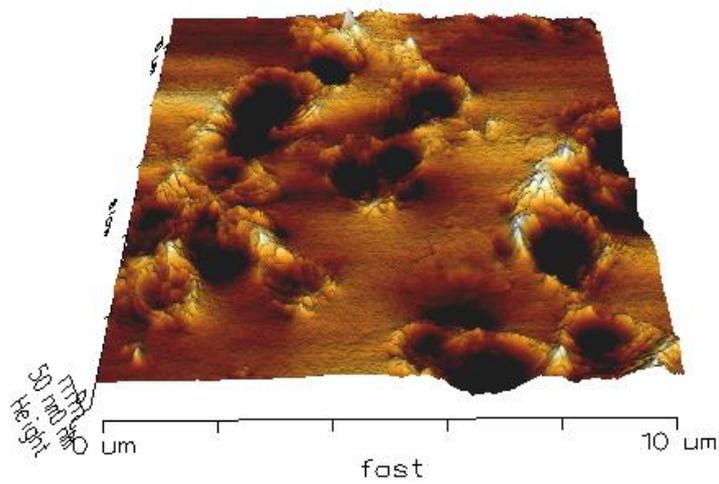
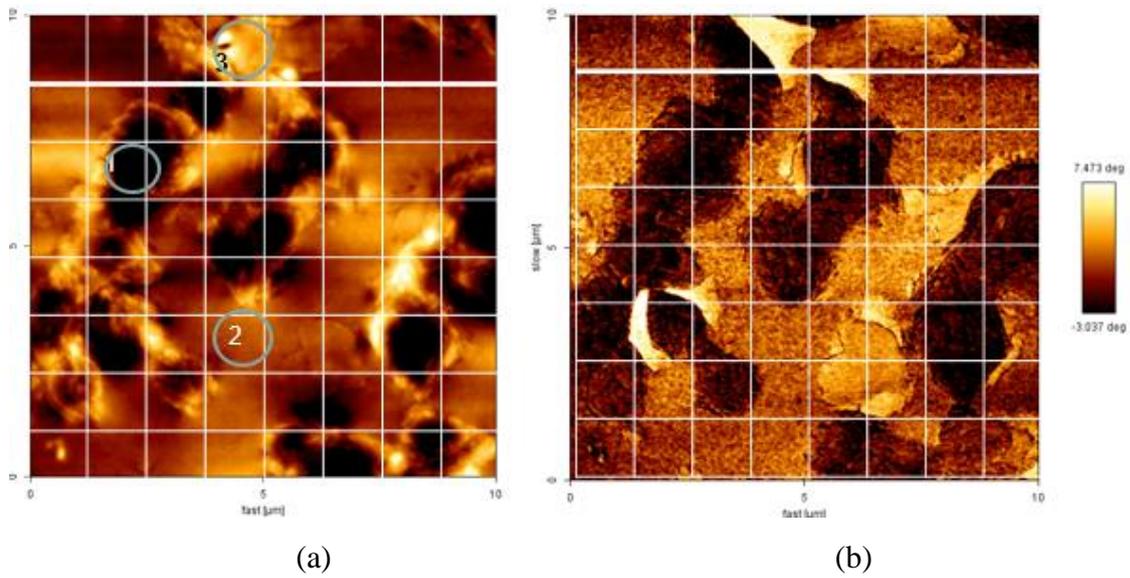
(c)



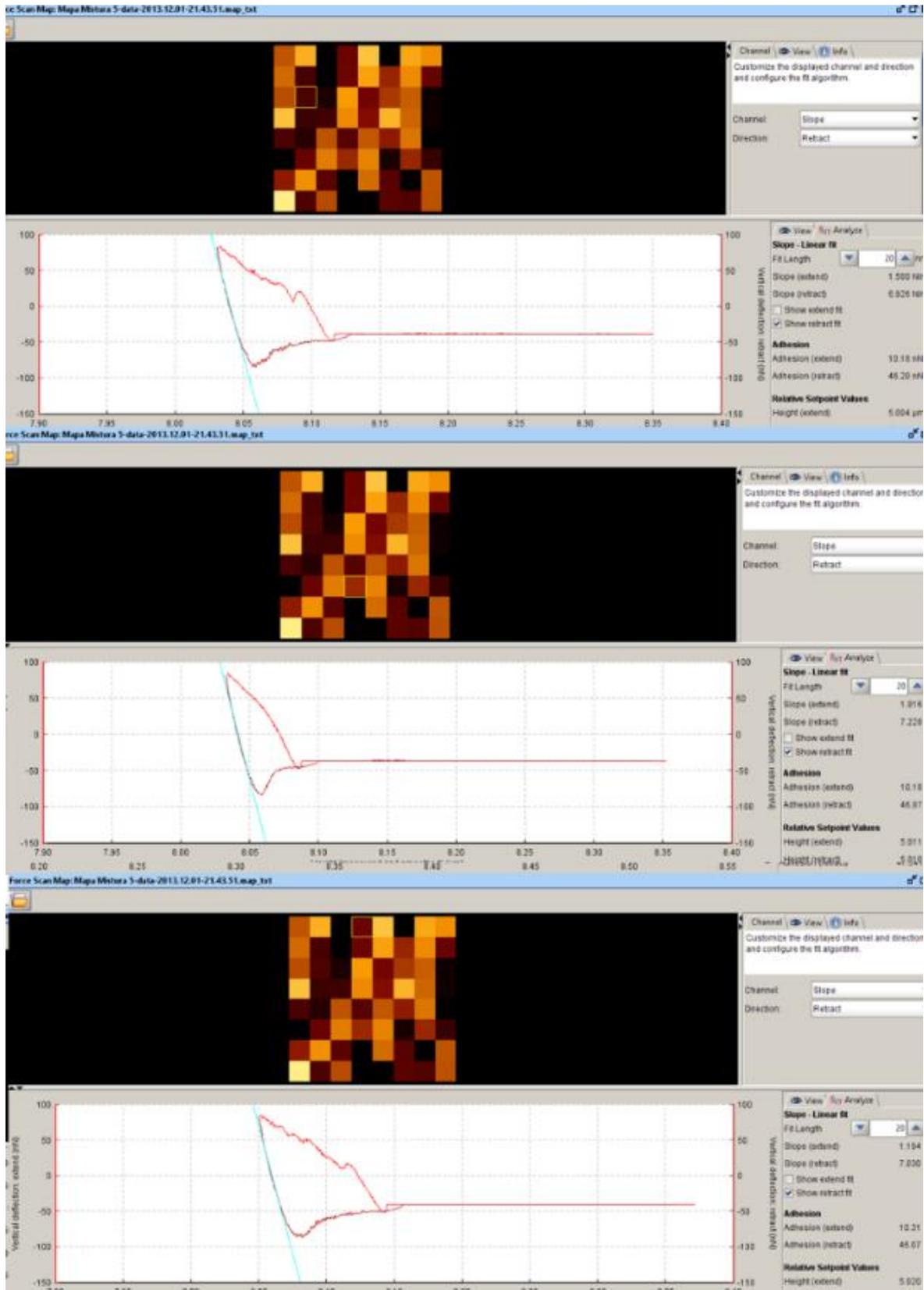
(d)

Figura 70 – Mistura 4 – (a) Topografia (b) Contraste de fase (c) Imagem em 3D
(d) Mapa de força.

Na Figura 71 estão as análises de curva de força para a Mistura 5, que consiste na mistura de CAP 30/45 com 6% de asfaltenos do tipo arquipélago



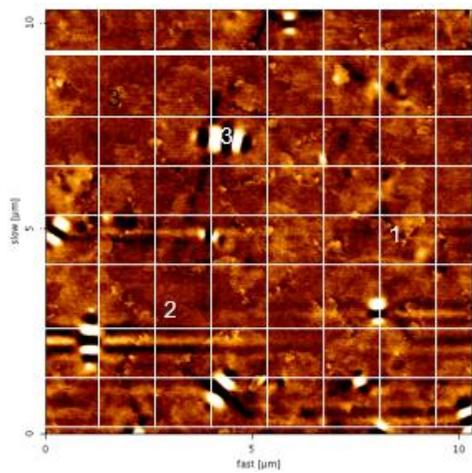
(c)



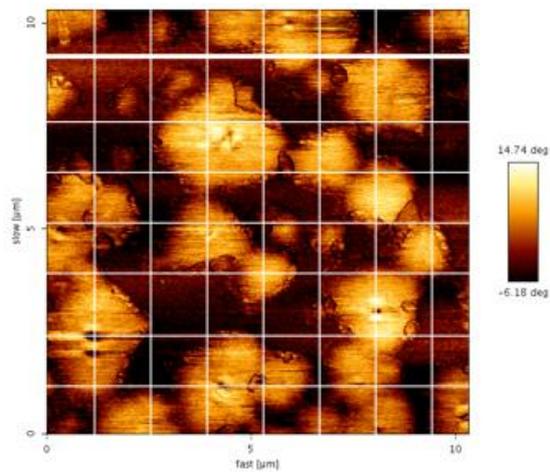
(d)

Figura 71 – Mistura 5 – (a) Topografia (b) Contraste de fase (c) Imagem em 3D (d) Mapa de força

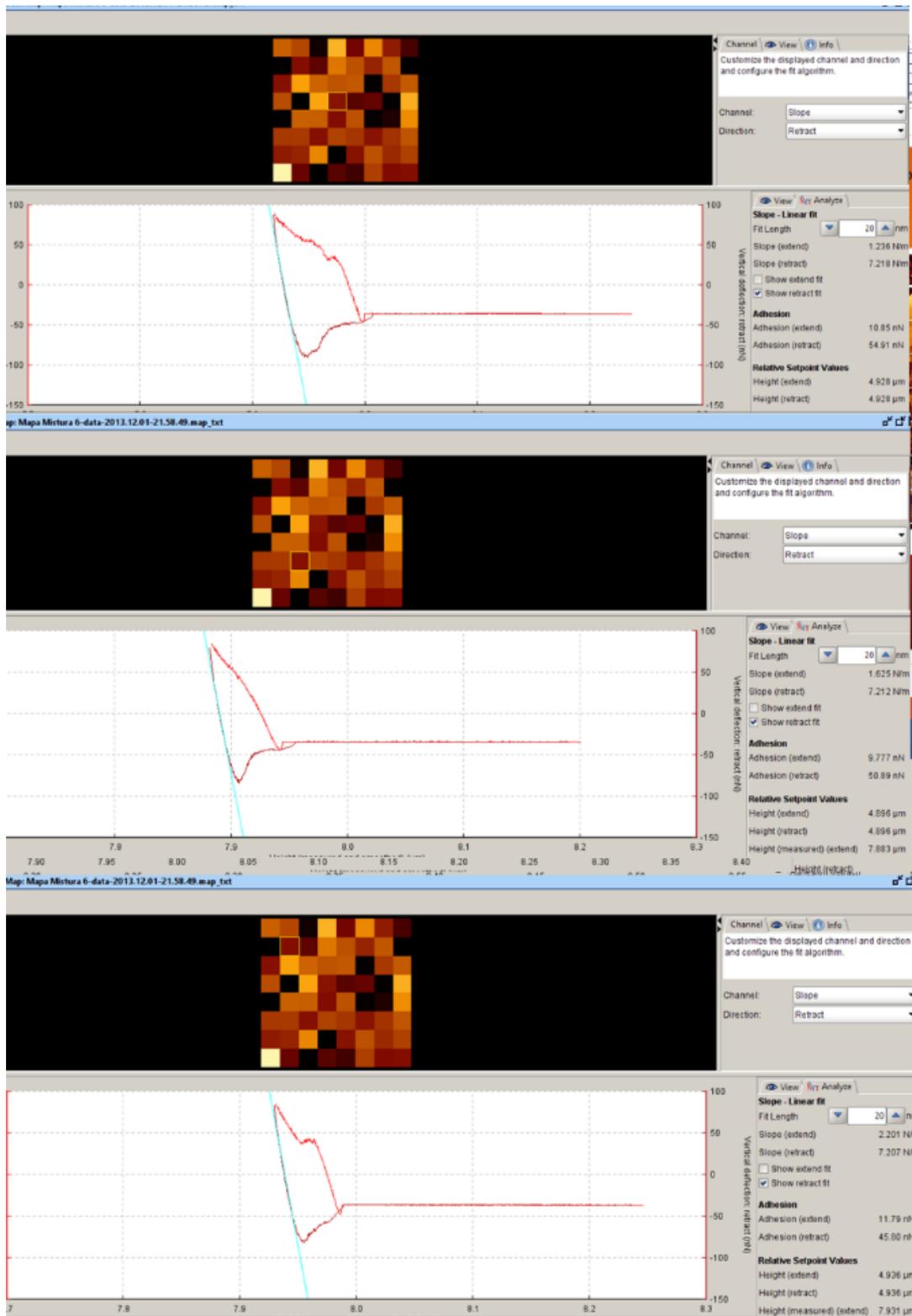
Na Figura 72 estão as análises de curva de força para a Mistura 6, que consiste na mistura de CAP 30/45 com 6% de asfaltenos do tipo continental.



(a)



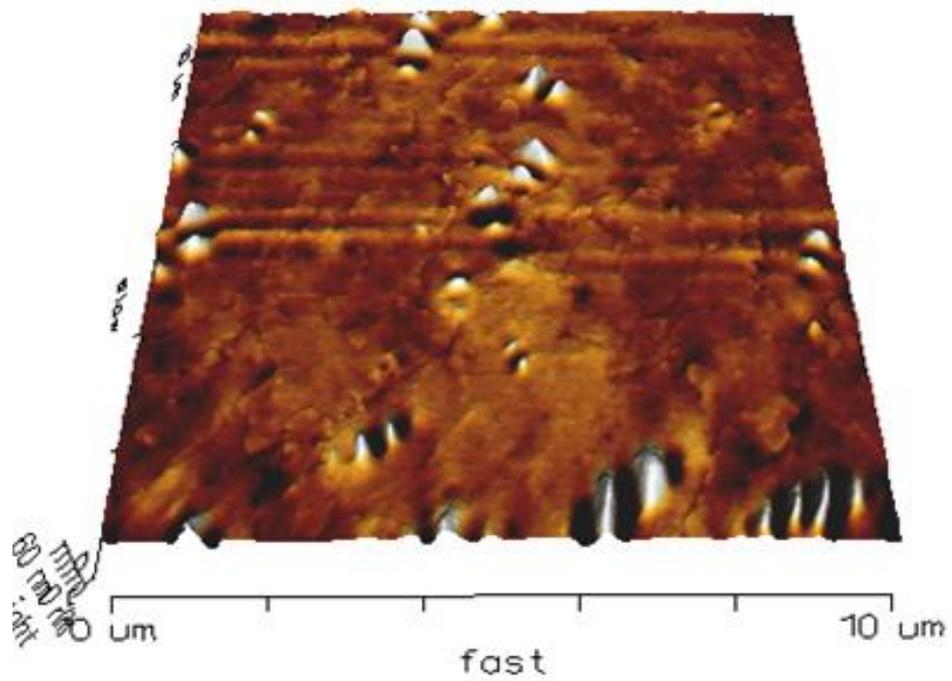
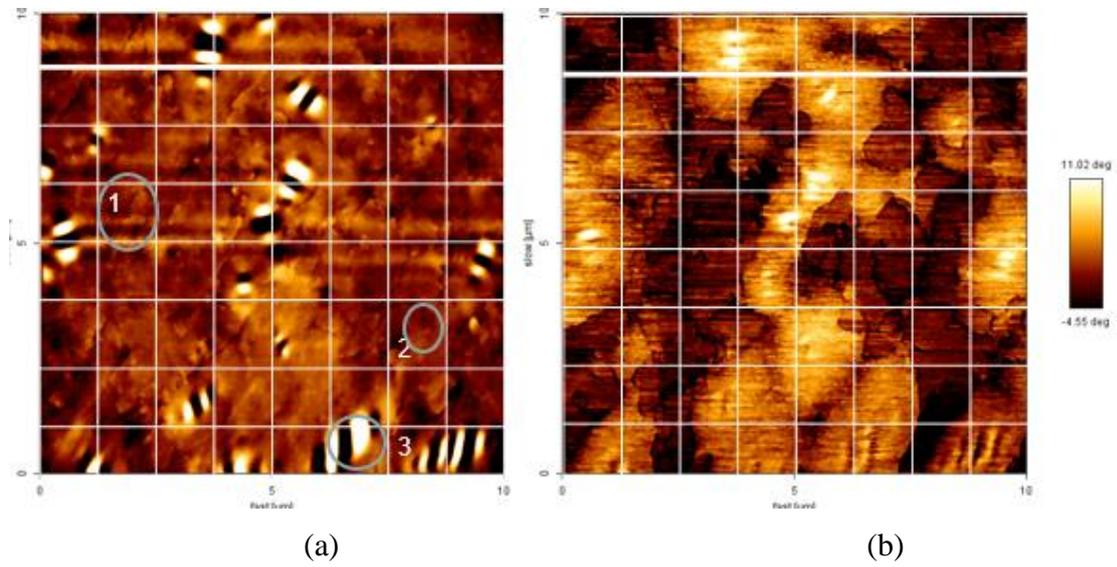
(b)



(d)

Figura 72 – Mistura 6 – (a) Topografia (b) Contraste de fase (c) Imagem 3D (d) Mapa de força

Na Figura 73 estão as análises de curva de força para a Mistura 7, que consiste na mistura de CAP 30/45 com 6% de asfaltenos do tipo arquipélago.



(c)

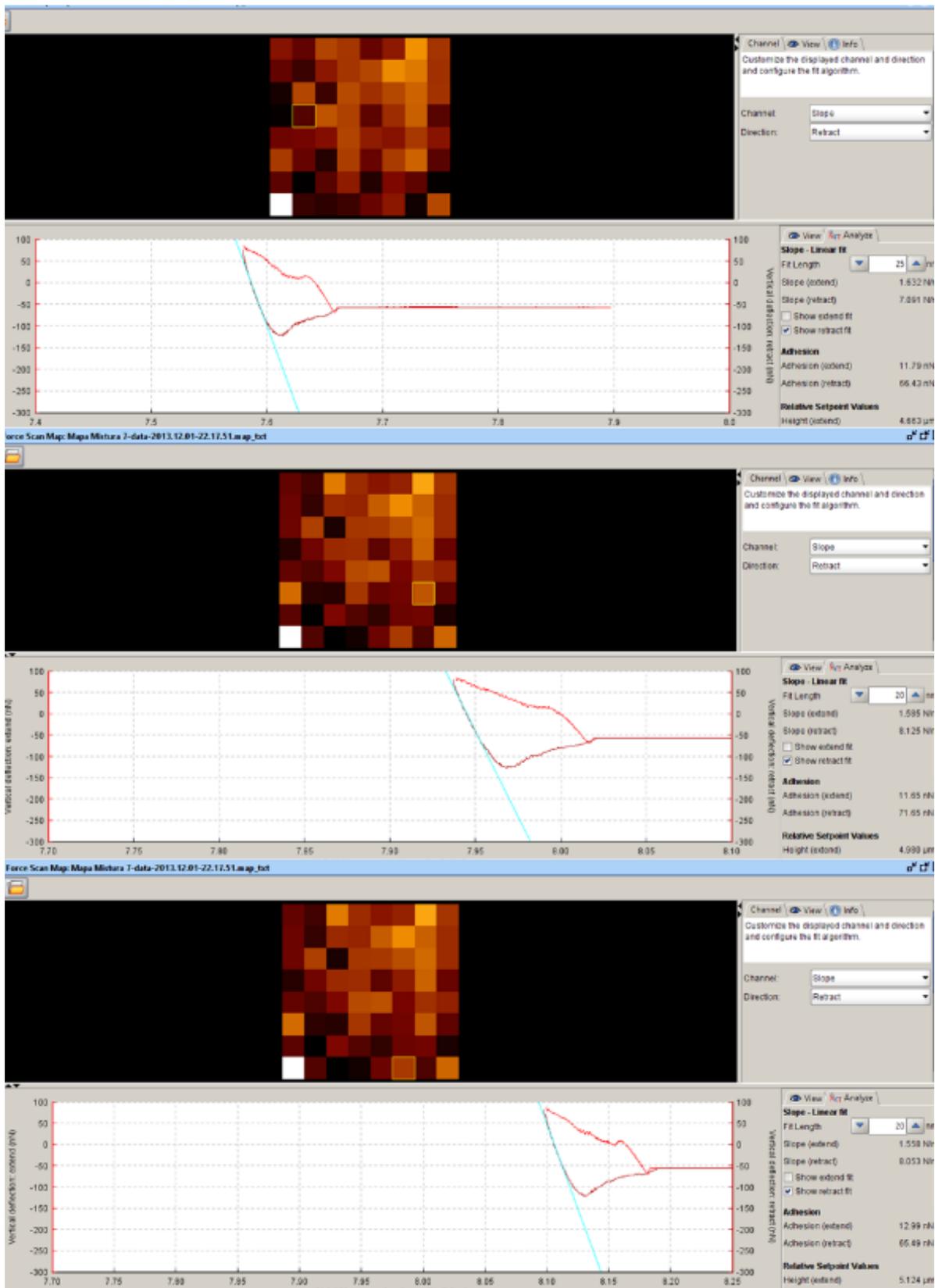


Figura 73 – Mistura 7 – (a) Topografia (b) Contraste de fase (c) Imagem 3D (d)

Mapa de força.

Analisando os dados obtidos pela curva de força foi possível plotar um gráfico de deformação e adesividade nas três regiões estudadas: bee, parafina e matriz. Desta forma observamos o comportamento, apresentado na Figura 74.

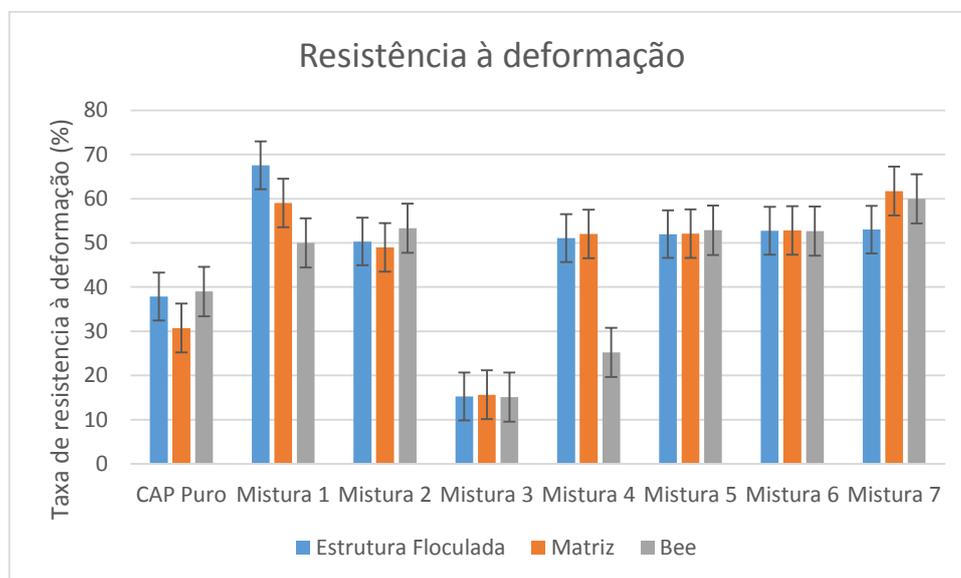


Figura 74 – Gráfico de Resistencia à deformação de três regiões distintas (estrutura floculada, matriz e bee) das amostras de CAP desta tese.

Na mistura 1 o que segrega para a superfície tem módulo elástico mais alto devido a adição de asfaltenos, o que se torna coerente com os resultados obtidos no estudo de curva de força para a parte clara do bee, referentes aos asfaltenos. As misturas 1 e 4, constituídas do mesmo asfalteno, em proporções diferentes (6% e 3%, respectivamente), apresentam o mesmo comportamento gráfico.

A mistura 2 possui um comportamento muito próximo ao comportando do CAP puro. Foi possível observar que a mistura 3, modificada com maltenos, teve a menor resistência a deformação em relação a todos os outros valores comparados. Isso pode ser entendido, pois os maltenos, que são óleos a temperatura ambiente, quando adicionados ao CAP fragilizam a superfície, pois enfraquecem as forças que sustentam o sistema micelar e com isso diminuem a resistência da superfície.

Nas Misturas 5, 6 e 7, como a diferença de fases ficou clara para as três misturas foi feita a análise em duas regiões do contraste de fase diferentes: a região da matriz e a região na qual ocorre a floculação dos asfaltenos como mostra a figura 75. Desta forma, foram traçados mapas de força para estas duas regiões distintas para as três misturas como são apresentadas nas Figuras 76, 77 e 78, apresentadas a seguir:

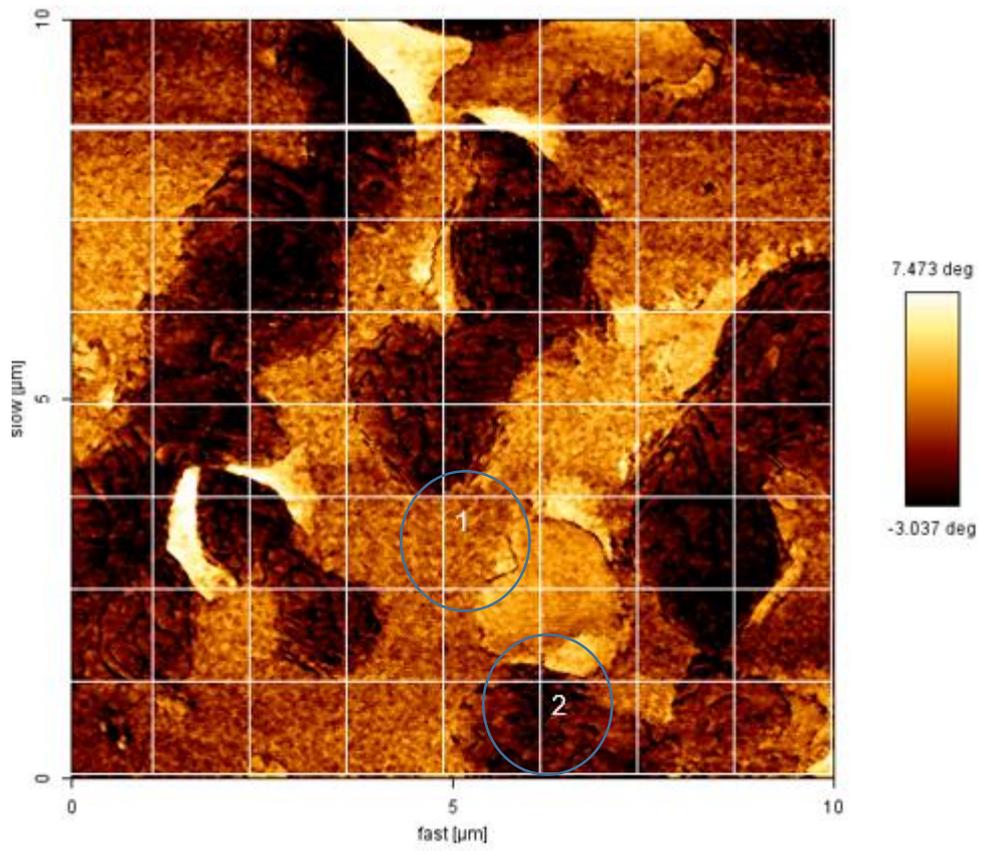


Figura 75: Regiões destacadas para análise de mapa de força para as misturas 5, 6 e 7

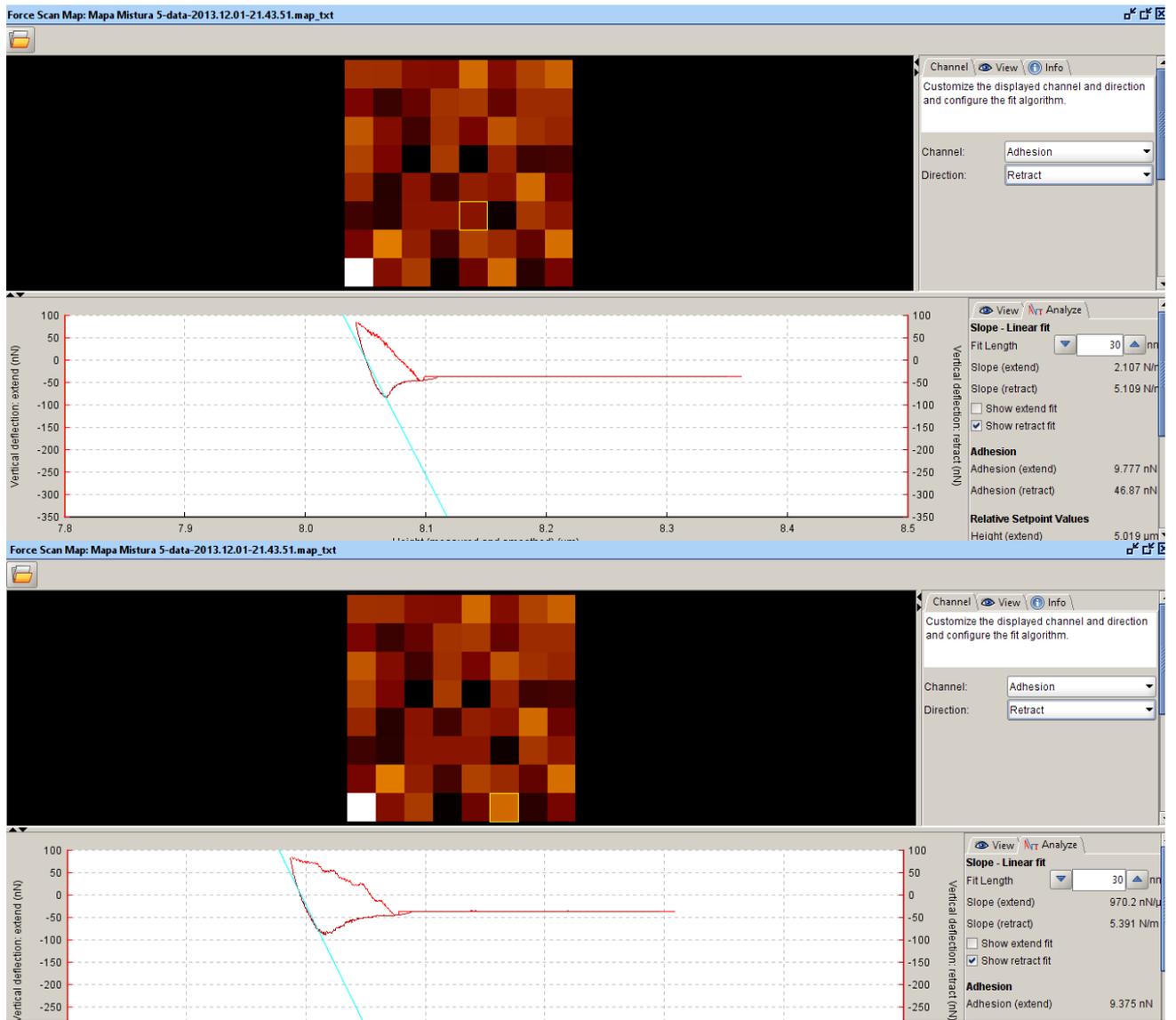


Figura 76 – Mapa de Força da Mistura 5.

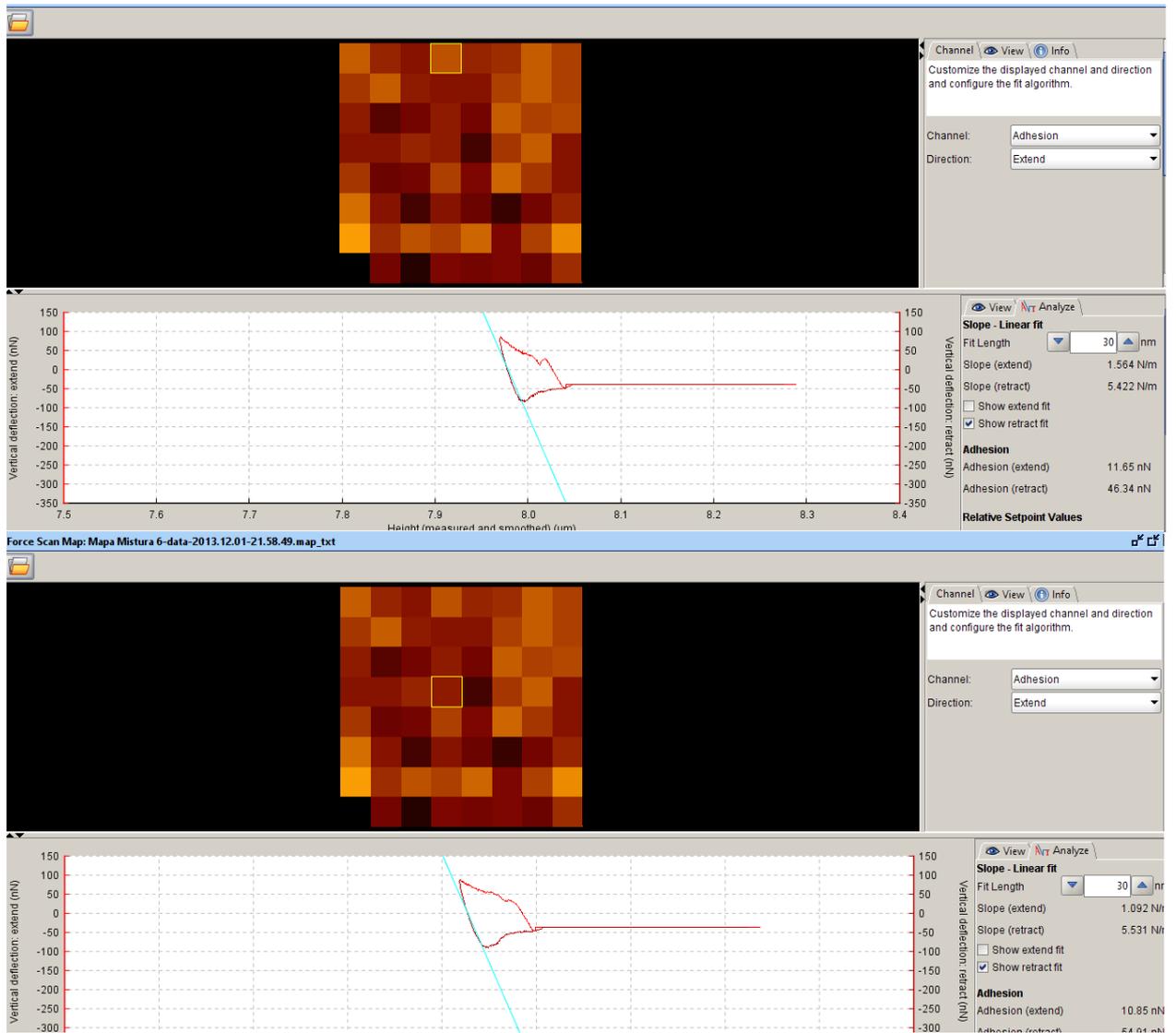


Figura 77 – Mapa de Força da Mistura 6.

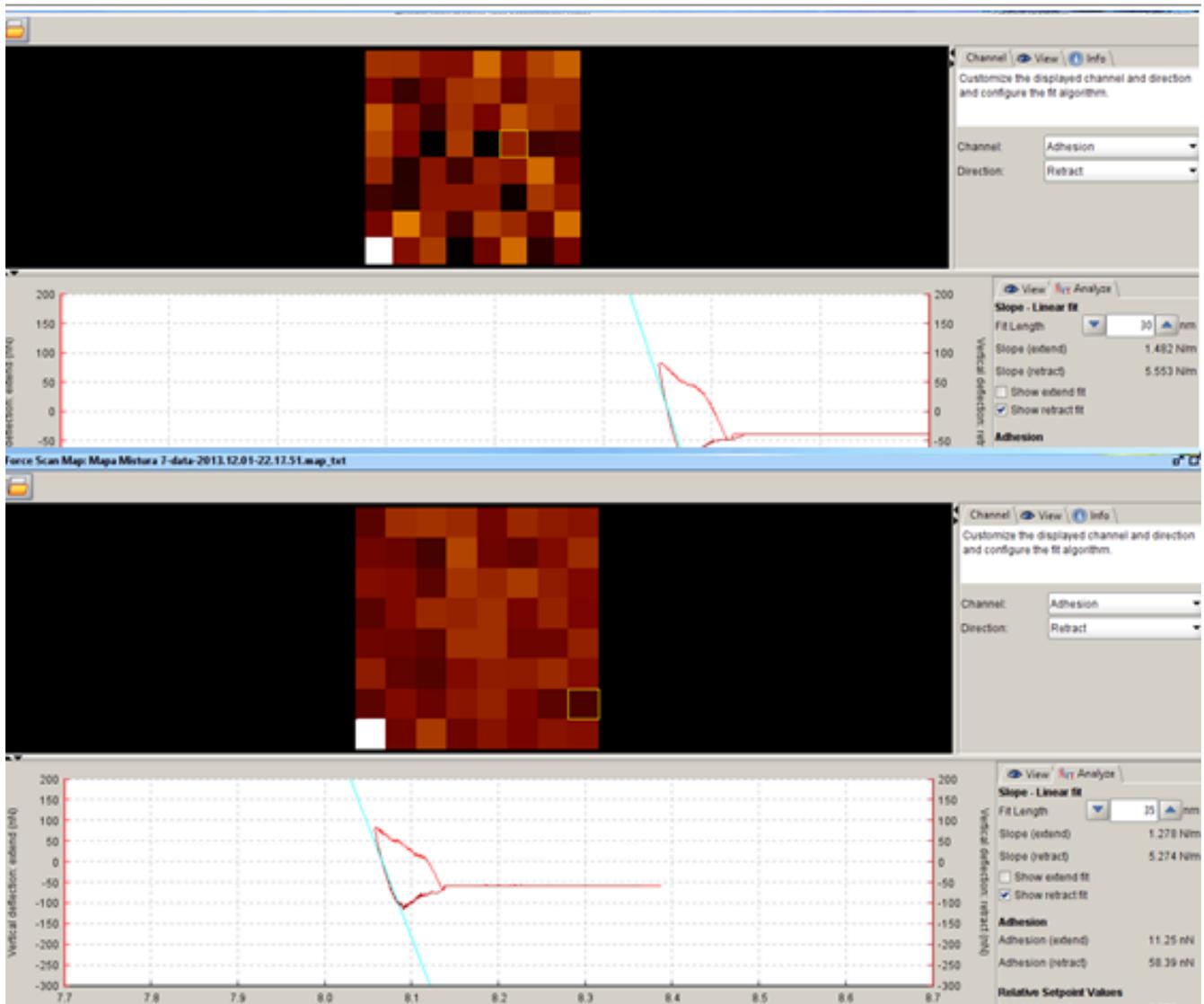


Figura 78 – Mapa de Força para Misturas 7.

Através da análise dos valores foi possível concluir que as regiões analisadas são constituídas de um mesmo tipo de substância para cada região. Pelo estudo feito pela análise gráfica, apresentado nas Figuras 79 e 80, segundo o gráfico de adesão e módulo elástico (slope) as três misturas apresentam o mesmo comportamento, e valores muito similares de adesão e resistência à deformação.

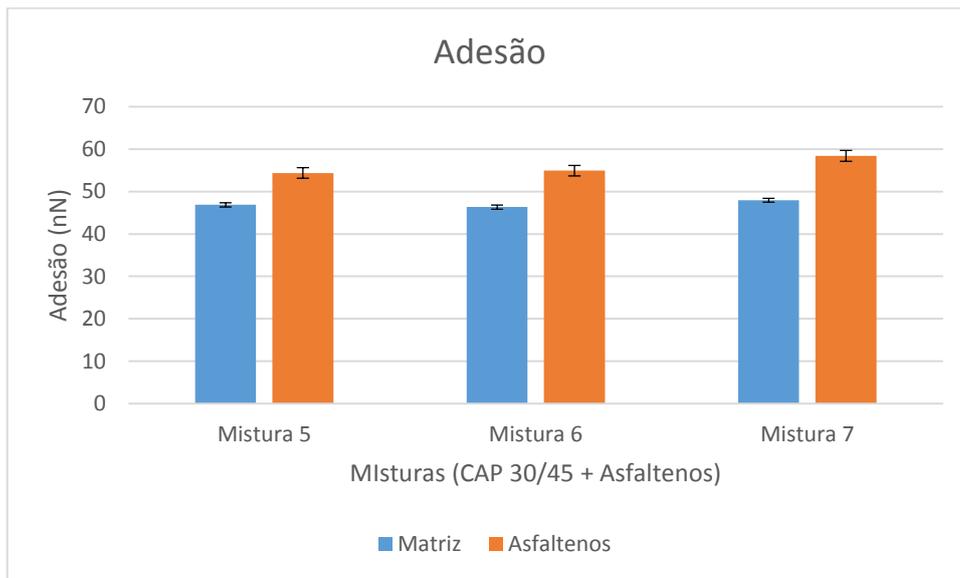


Figura 79 – Gráfico de Adesão para as três misturas.

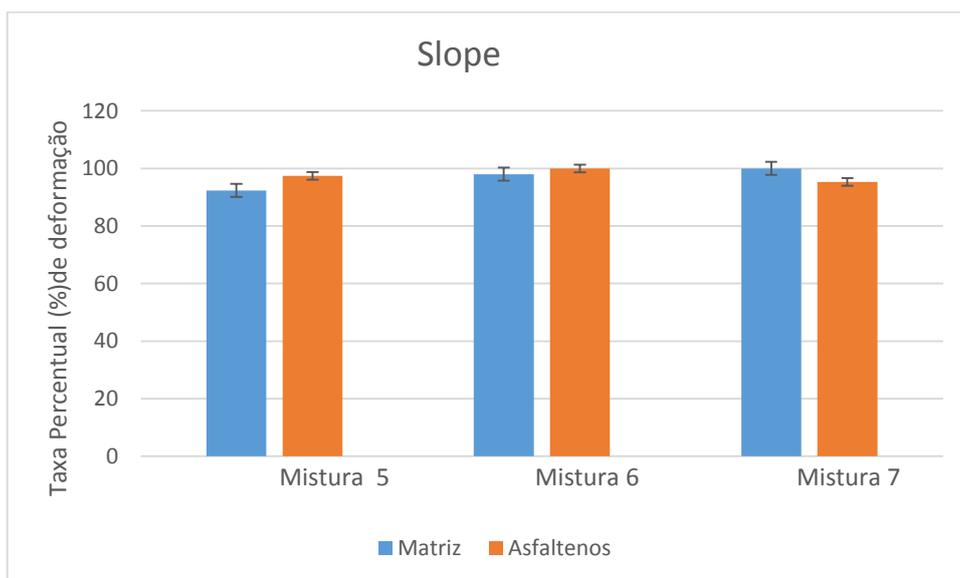


Figura 80 – Gráfico de resistência à deformação para as três misturas.

Pelas análises das imagens obtidas pelo AFM e pelo estudo dos valores plotados nos gráficos de adesão e resistência à deformação torna-se possível identificar que a estrutura que floclula na superfície de todas as misturas de CAP com asfaltenos do tipo continental e arquipélago é de asfaltenos, porém o tipo de classificação prediz o comportamento da floclulação: contínuo no caso do continental e descontínuo no caso dos asfaltenos do tipo arquipélago. Os mecanismos de agregação envolvem ligações pi-pi entre aromáticos e de ligações de hidrogênio entre os grupos funcionais. A associação da estruturas de asfaltenos tipo arquipélago é diferente do tipo continental, isso porque as micelas de asfaltenos – resina cumprem um importante papel na estabilidade do CAP e pode ser observada nas misturas 5 e 7.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho foram utilizadas amostras de ligantes asfálticos puro e modificados por suas frações fundamentais. As amostras foram analisadas utilizando a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a microscopia de força atômica (AFM).

Deste trabalho de tese obteve-se as seguintes conclusões:

- Estudo do Solvente: Determinou regiões pertencentes ao sistema coloidal, sendo a matriz constituída de maltenos e a protuberância da estrutura de abelha referente aos asfaltenos;
- Estudo da Influência do Aquecimento: Demonstrou o rearranjo estrutural das estruturas que compõe o sistema micelar com a segregação de estruturas lamelares na superfície do filme de CAP;
- Estudo das Parafinas: com a análise das distancias interlamelares (largura e degrau) foi possível obter dados comparativos com a literatura permitindo, desta forma, concluir que as estruturas lamelares observadas após o tratamento térmico são referentes as parafinas que segregam à superfície do filme de CAP;
- Análise por DSC: Através da análise da curva de DSC obtida, estudando o gráfico na temperatura de estudo para avaliar o Temperatura Inicial de Aparecimento dos Cristais de parafina, o TIAC, para o CAP 30/45, foi possível observar a presença de um platô na temperatura inicial de aparecimento dos cristais de parafina (TIAC). Os resultados indicam a cristalização das parafinas, ou seja, ratificam a presença de parafina nos filmes de CAP 30/45;
- Modificação do CAP com as Frações Fundamentais: Possibilitou o estudo da morfologia das regiões que constituem o sistema micelar por AFM e desta forma concluiu-se que filmes modificados com asfaltenos apresentaram incremento na parte clara do bee

referente aos asfaltenos, no perfil de linha obtido nas imagens de AFM, e que a adição de maltenos aumenta a extensão da matriz. Já a adição das parafinas possibilitou a conclusão de que o CAP 30/45 apresenta teor parafínico;

- Modificação com Asfaltenos Arquipélago e Continental: Possibilitou classificar as imagens de AFM obtidas relacionando-as com os tipos de asfaltenos. O tipo arquipélago gerou estruturas floculadas não contínuas e no tipo continental contínuas, tornando possível concluir que os asfaltenos do CAP 30/45 da presente tese, são do tipo continental, uma vez que a adição do mesmo desconfigurou o equilíbrio do sistema micelar pré existente, pois as resinas que antes surfatavam os asfaltenos da amostra pura, no momento da modificação, visaram estabilizar os asfaltenos acrescidos ao novo sistema, corrompendo desta forma, o modelo micelar;

- Curvas de Força: Permitiram concluir que a mistura modificada com maltenos possui menor resistência à deformação em relação as demais curvas das misturas. Isso porque os maltenos fragilizam as forças que sustentam o sistema coloidal diminuindo a resistência à superfície.

- Importância das proporções das frações fundamentais no sistema micelar: As energias de estabilização dos asfaltenos correspondem principalmente a interações de Van der Waals e ligações de hidrogênio, sendo assim, qualquer perturbação ao sistema, como a adição das frações fundamentais, desconfiguram as proporções necessárias para sustentar o sistema micelar, ou seja, as interações entre asfaltenos, parafinas, maltenos, resultam de uma contribuição de todas as forças existentes entre as moléculas do sistema.

Sugestões para Estudos Futuros

O estudo do Sistema coloidal presente no asfalto é bastante complexo e exige muitos estudos futuros. É importante destacar que os asfaltenos dependem dos processos de agregação e das energias de associação entre eles para assim prever seu comportamento e sua influência na estrutura micelar. Aprofundar a busca do conhecimento em função das frações constituintes do CAP relacionadas as suas estruturas químicas, e avaliar morfologicamente o sistema antes e depois da adição das frações ao CAP é a grande busca no sentido de explicar a forma com que as moléculas constituintes da dispersão coloidal se encontram estabilizadas e dispersas no óleo.

Como sugestões para trabalhos futuros:

- Investigar novas misturas contendo asfaltenos do tipo arquipélago e do tipo continental para criar uma biblioteca de imagens obtidas pelo microscópio de força atômica;
- Caracterizar por RMN os asfaltenos obtidos por extração e realizar posteriores misturas com diferentes tipos de CAP para avaliar o impacto da dispersão coloidal;
- Avaliar o envelhecimento dos filmes modificados pelas frações fundamentais por AFM e verificar o impacto no sistema micelar;
- Efetuar modificações de duas frações simultaneamente e dessa forma verificar a razão resina/asfaleno ;
- Avaliar o impacto mecânico do CAP modificado com as frações fundamentais, na busca do entendimento dos diferentes tipos de CAP existentes.
- Caracterizar as modificações realizadas no asfalto sob o ponto de vista das especificações para pavimentação.

Referências Bibliográficas

- ABEDA – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS EMPRESAS DISTRIBUIDORAS DE ASFALTO: Abeda, 2001. “*Manual básico de emulsões asfálticas. Solução para pavimentar sua cidade.*” Rio de Janeiro.
- ABNT, 1998. “*Materiais betuminosos determinação da penetração*”. NBR 6576. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Brasil.
- BELON, A.M.O. E NUNHEZ, J.R., 2007, “Modelo preditivo para a formação de coque em tubos devido ao craqueamento térmico do petróleo com o uso de um modelo termodinâmico de equilíbrio de fases”, *XV Congresso Interno de Iniciação Científica*, caderno de resumos, p.343. UNICAMP .
- BINNING, G.; QUANTE, C.F.; GERBER, C., 1986, “Atomic Force Microscopy”.
Phys. Rev. Letts., New York, v. 56, n. 9, p.930-933
- CASTRO, S. R., BOTARO, V. R. , 2004 “Modificação de misturas asfálticas: empregos de polímeros recicláveis e melhoria das condições de pavimentação das estradas de Minas Gerais.” *Dequiufop. DNER-ME 247*
- CHANG, C., FOGLER, H. S. , 1994. Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles. *Langmuir*, v.10, p. 1749-1757
- COMISSÃO DE ASFALTO (IBP), 1999,- *Informações básicas sobre materiais asfálticos*, Instituto Brasileiro de Petróleo, 6 edição
- CORBETT, L.W.,1984, "Composition of Asphalt Based on Generic Fractionation Using Solvent Deasphalting, Elution-Adsorption Chromatography, and Densimetric Characterization," *Analytical Chemistry*, volume 41, pp. 576-579.
- DOURADO, E.R., Simao, R.A. & Leite, L.F.M. ,2012 Mechanical properties of asphalt binders evaluated by atomic force microscopy. *J. Microsc.* 245,119.

- DOURADO, E.R., Pizzorno, B.S., Simao, R.A. , Motta, L. M. G. , Leite, L.F.M., 2014
Analysis of asphaltic binders modified with PPA by surface techniques J. Microsc.
245,119.
- DOTTO, M, MARTINS, R, FERREIRA, M., CAMARGO, S. Influence of hydrogenated
amorphous carbon coatings on the formation of paraffin deposits. Surface and
Coatings Technology, 2006
- DUYCK, C, 2002, “Determinação de elementos de traço em petróleo bruto e suas fases
visando aplicações geoquímica.” Tese de Doutorado em Ciências – Departamento
de Química, Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC.
- DUDÁŠOVÁ, D. Flåten , G., Sjöblom , J., 2009, “Stability of binary and ternary model
oil- field particle suspensions: A multivariate analysis approach”, Journal of
Colloid and Interface Science.
- GERNINARIO, L., T. CUTSHALL, T., L., 2002, “Aging Effects Compatibility, Stability
and Morphology of Asphalt-Polymer Blends”, *Eastman Chemical Company*,
Kingsport, TN USA.
- GARRETO, M. S. , LUCAS, E.S., 2008, “Determinação do Parâmetro de Solubilidade do
Meio Dispersante de Asfaltenos em Solução-modelo.”, *31ª Reunião Anual da
Sociedade Brasileira de Química*, SBQ, São Paulo.
- GENTIL, D. O., Khalil, C., Lucas, 2004 E. Avaliação de Aditivos Poliméricos à Base de
Éster Fosfórico como Modificadores da Cristalização de Parafina –
Polímeros: Ciência e Tecnologia.
- HERNÁNDEZ, R.P., ANAYA, D.M., GALACIA, G.M., ESPINOSA. 2003
“Microstructural Study of Asphaltenes Precipitated with Methylene Chloride and
n-Hexane”, *Fuel* 82: 977-982.
- HUNTER, R.N., 2000. “*Asphalts in road construction*”. London: Thomas Telford Ed
- IBP – INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO. “*Informações básicas sobre
materiais asfálticos*”. Rio de Janeiro: IBP – Comissão de Asfalto, 1999

- JAGER, A., LACKNER, R.; EISENMENGER-SITTNER, C. AND BLAB, R..
“Identification of Microstructural Components of Bitumen by Means of Atomic Force Microscopy (AFM)”. *PAMM · Proc. Appl. Math. Mech.* 4, 400–401 (2004)
- JIN, H., GAO, G., ZHANG, Y. *et al.* Improved properties of polystyrene modified asphalt through dynamic vulcanization”. *Polymer Testing*, v. 21, p. 633-640,
- LAMONTAGNE J., KISTER J., DURRIEU F., PLANCHE J-P., MOUILLET V. 2001
“New investigations on ageing of polymer modified asphalts by infrared microspectry imaging”. *Anais da 52st Pittsburgh Conference*, New-Orleans, USA
- LEITE, L.F.M. 1999. “*Estudo de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímeros*”. Rio de Janeiro, 1999. Tese de Doutorado em Ciências - Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- LEITE, L.F.M. E CAMILLO, M.C.F. , 1988 “*Caracterização de Cimentos Asfálticos através da Técnica de HP-GPC*”. *Anais do 9º Encontro de Asfalto*, p. 231-260
- LESEUR, Didier. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interfaces Science*. 2009. Volume 145, p 42-82
- LIBERATORI, L. A., 2006. “Melhoradores de Adesividade para Misturas Asfálticas” - *IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – 18º Encontro de asfalto*
- LOEBER, L., SUTTON, O., MOREL, J., VALLETON, J.-M., MULLER, G., 1996, “New direct observations of asphalts and asphalt binders by scanning electron microscopy and atomic force microscopy”. *Journal of Microscopy*, 182, pp.32–39
- LU, X., ISACSSON, U. “Modification of road bitumens with thermoplastic polymers.” *Polymer Testing*, v. 20, p. 77-86, 2001.
- LU, Xiaohu; LANGTON, M; OLOFSSON, P; REDELIUS, P. Wax Morphology in bitumen. *Journal of Materials Science*. 2005. Volume 40, p 1893-1900

- MANSUR, R. J, 2005 “*Origem e Utilização de Compostos Químicos Durante a História*”, ed. Atual .ed. 1, Brasil, 231 p
- MASSON, J, F, LEBLOND. V.,MARGESON. J., 2005, “*Bitumen morphologies byphase-detection atomic force microscopy*”. Institute for Research in Construction, National Research Council Canada, Ottawa, Ontario, Canada.
- MCCARRON, Benjamin. The Investigation of ‘Bee-Structures’ in Asphalt Binders. 2011-2012. Major Qualifying Project 2011-2012 - Department of Physics, Worcester Polytechnic Institute, Massachusetts, United States
- MEDINA, J.; MOTTA, L. M. G., 2005.; *Mecânica dos Pavimentos*. Rio de Janeiro: Editora UFRJ, 574p.
- MORAES, M. B. ; SIMAO, R. ; LEITE, L. . “The Structure of bitumen as revealed by hot stage atomic force microscopy”,. In: *V LASPM 2009*, 2009, Valparaíso, April 2009. V LASPM 2009, 2009
- MORALES, M. G., PARTAL, P., NAVARRO, F. J., *et al.* “Viscous properties and microstructure of recycled eva modified bitumen”. *Fuel*, v. 83, p.31-38, 2004.
- MULLINS, O. C.; Kaplan, M.J. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Source *Chem. Phys*, 2008,79, 4475.
- NEGULESCU, I. I.,2005, “*Louisiana Perspective on Adhesion and Cohesion Determination*”, Louisiana State University, Baton Rouge, LA.
- Oyekunle, L.O., Certain Relationships between Chemical Composition and Properties of Petroleum Asphalts from Different Origin, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, Vol. 61 (2006), No. 3, pp. 433-441
- PAULI, A.T., BRANTHAVER, J.F., ROBERTSON, R.E. & GRIMES, W., 2001, “*Atomic force microscopy investigation of SHRP asphalts*”. Symposium on Heavy Oil and Resid Compatibility and Stability, pp. 110–114, Petroleum Chemistry Division, American Chemical Society, San Diego, California.
- PAULI, A.T; GRIMES, R. W; TURNER, T.F; BRANTHAVER, J.F., 2011 Morphology of asphalts, asphalts fractions and model wax-doped asphalts studied by atomic

- force microscopy. *International Journal of Pavement Engineering*. Volume12, p. 291-309
- PETERSEN, J. C., Chemical composition of asphalt as related to asphalt durability – State of the art – TRB., *Transportation Research Record 999*, 1984.
- PHILP, R.P., Fossil Fuel Biomarkers Application and Spectra, Elsevier, New York, 1985
apud REBOUÇAS, L. M. C., Ácidos Naftênicos de Petróleo do Campo Albacora, Bacia de Campos e Síntese de Biomarcadores, Tese de Doutorado, 1992.
- PIZZORNO, Bianca S., EFEITO DO SOLVENTE E DA TEMPERATURA NA MORFOLOGIA SUPERFICIAL DO CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO, dissertação de mestrado, PEMM/COPPE/UFRJ, 2010
- PLOMP, M, Morphology of and dislocation movement in n-C40H82 paraffin crystals grown from solution. *Journal of Crystal Growth*, 2003
- POLACCO G, STASTNA J, BIONDI D, ZANZOTTO L. 2006 Relation between polymer architecture and nonlinear viscoelastic behavior of modified asphalts. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*; 11(4):230-245.
- PRIYANTO, S., MANSOORI, G., Structure & Properties of Micelles and Micelle Coacervates of Asphaltene Macromolecule, *Nanotechnology Proceeding*, 2001
- RADKE, M., WILLSCH, H., WELTE, D. H., Preparative Hydrocarbon Group Type Determination by Automated Medium Pressure Liquid Chromatography, *Analytical Chemistry*, v.52, p.406-411, 1980.
- SANTANA, Erika A., 2005. Estudo da Temperatura de Cristalização da Parafina em Sistemas: Parafina, Solvente e Tensoativo. Dissertação de Mestrado – PPGEQ/UFRN/ ANP – Natal/ RN – Brasil
- SENÇO, W. DE. “*Manual de técnicas de pavimentação*”. São Paulo: Ed. Pini, 1997. v.1, 746p.

- SPEIGHT, J.G.; LONG, R.B.; TROWBRIDGE, T.O.;, 1984. “Factors Influencing the Separation of Asphaltenes from Heavy Oil Petroleum Feedstocks”. *Fuels*, v.63, 616-621.
- SPIECKER, P., GAWRYS, K., TRAIL, C., KILPATRICK, P., 2003 Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.v 220, N°1-3, p 9-27.
- SIKKENK, J. H. , INDEKEU, J. O. ; VAN LEEUWEN, J. M. J. , 1987 “Molecular-dynamics simulation of wetting and drying at solid-uid interfaces.” *Phys. Rev. Lett.*, 59:98
- SHELL. , 2003 “*The Shell bitumen handbook*”. 5. ed. Cambridge
- TISSOT, B.; WELTE, D. H. 1984. “ *Petroleum formation and occurrence*”. Heidelberg: Springer Verlang, 2 ed. 699 p.
- TONIAL, I.A. , 2001. “*Influência do envelhecimento do revestimento asfáltico na vida de fadiga de pavimentos*”. 2001. 244 f. Dissertação (Mestrado) – Coordenação dos Programas de Pós-graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro
- X. SHAN AND H. CHEN. , 1993. “Lattice Boltzmann model for simulating ows with multiple phases and components” *.Physical Review E*, 47(3):1815-1819
- WOLF, F.G., SANTOS,L.O.E E PHILIPPI, P., 2005.“Modelagem da molhabilidade sobre superfícies sólidas pelo método Lattice – Boltzmann baseado em mediadores de campo” - *3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*,Salvador.
- WHIEHE I,A; KENNEDY, R, J; 2000, The Oil Compatibility Model and Crude Oil incompatibility.*Energy & Fuels* 14, 56-59.
- YEN, T.F., 1991, Asphaltene/resin plus oil interconversion: an investigation into colloidal model of asphaltenes.” Workshop the chemical components and structure of asphaltic materials. Italy.